

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Químicas. inéditas



TESIS DOCTORAL

**Sorción interlaminar de mezclas de compuestos orgánicos en
la vermiculita y montmorillonita**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ana María de Andrés Gómez de Barreda

Madrid, 2015

AND
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM

Serie A - n.º 214



530352758X

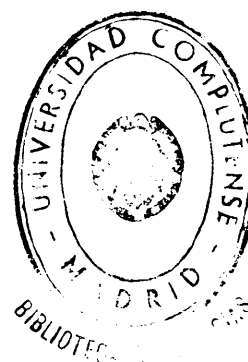
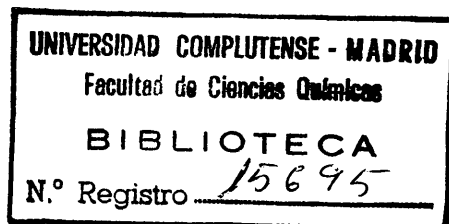
SECCION DE QUIMICAS

SORCION INTERLAMINAR DE MEZCLAS DE COMPUESTOS ORGANICOS EN LA VERMICULITA Y MONTMORILLONITA

TESIS DOCTORAL

por

ANA MARIA DE ANDRES GOMEZ DE BARREDA



Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID, 1974

ISBN-84-600-6256-2

Depósito Legal: M. 25.558 - 1974

Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

Este trabajo ha sido realizado en los Laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid y del Instituto de Química Inorgánica "ELHUYAR" del C.S.I.C., cuyo Director es D. Enrique Gutierrez Rios, bajo la dirección del Dr. Francisco Aragón de la Cruz, Profesor de Investigación, y con la ayuda económica del C.S.I.C.

I N D I C E

I N D I C E

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| I. INTRODUCCION | 15 |
| I.1. ESTRUCTURA DE LA VERMICULITA | 15 |
| I.2. ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA | 20 |
| I.3. COMPARACION DE AMBOS MATERIALES | 24 |
| I.4. SORCION DE MOLECULAS ORGANICAS | 28 |
| I.5. COMPLEJOS CON MOLECULAS POLARES DE CADE NA LARGA | 32 |
| I.6. REACCIONES QUIMICAS | 38 |
| II. MATERIALES Y METODOS | 43 |
| II.1. SUSTANCIAS EMPLEADAS Y REACTIVOS UTILI_ ZADOS | 45 |
| II.2. PREPARACION DE LOS MATERIALES EMPLEADOS .. | 47 |
| II.3. TECNICAS INSTRUMENTALES | 51 |
| II.3.1. Determinación del espaciado d(001) por difracción de Rayos X | 51 |
| II.3.2. Análisis térmico diferencial y ponderal | 53 |
| II.3.3. Estudio por microscopía electró nica | 54 |
| II.3.4. Espectroscopía infrarroja | 59 |

| | |
|---|----|
| II.3.5. Determinación de carbono e hidrógeno | 60 |
| III. RESULTADOS EXPERIMENTALES | 67 |
| III.1. LECTURA DE LOS DIAGRAMAS DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR: | |
| III.1.1. Vermiculita hexilamina alcoholes con cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 73 |
| III.1.2. Vermiculita hexilamina ácidos orgánicos con cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 78 |
| III.1.3. Vermiculita octilamina alcoholes de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 83 |
| III.1.4. Vermiculita butilamina tetradecanol y vermiculita butilamina ácido octanoico | 85 |
| III.1.5. Montmorillonita hexilamina alcoholes con cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 89 |
| III.1.6. Montmorillonita hexilamina ácidos orgánicos de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono . | 94 |
| III.1.7. Montmorillonita octilamina alcoholes de cadena lineal C_{10} y C_{11} átomos de carbono | 99 |

| | |
|--|-----|
| III.1.8. Montmorillonita butilamina tetradecanol y butilamina ácido octanoico | 101 |
| III.2. CALCULO DE LA SUPERFICIE OCUPADA POR LAS MOLECULAS ORGANICAS UTILIZADAS EN LAS MEZCLAS | 103 |
| III.3. DATOS NUMERICOS UTILIZADOS PARA EL CALCULO DE LA LONGITUD DE LAS CADENAS | 104 |
| IV. DISCUSION | 107 |
| IV.1. ANGULO DE INCLINACION DE LAS CADENAS ALQUILICAS EN LA SUPERFICIE INTERLAMINAR DE LA VERMICULITA DE BENI-BUXERA | 109 |
| IV.1.1. Mezclas formadas por la hexilamina-alcoholes de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 140 |
| IV.1.2. Mezclas formadas por la hexilamina-ácidos orgánicos de C_{18} a C_{12} átomos de carbono | 150 |
| IV.1.3. Mezclas formadas con la octilamina-alcoholes de C_{10} y C_{12} átomos de carbono | 157 |
| IV.1.4. Sistemas formados por la butilamina tetradecanol y por la butil | |

| | |
|--|-----|
| amina ácido octanoico utilizando como sustrato vermiculita de Beni-Buxera | 164 |
|--|-----|

IV.2. ESTUDIO DE LA ORIENTACION DE LAS CADENAS ALQUILICAS EN LA SUPERFICIE INTERLAMINAR DE LA MONTMORILLONITA

| | |
|--|-----|
| IV.2.1. Mezclas de hexilamina con alcoho les de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 170 |
| IV.2.2. Mezclas formadas por la octilami na y los alcoholes de C_{10} y C_{11} átomos de carbono | 178 |
| IV.2.3. Mezclas de hexilamina ácidos or gánicos de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono | 181 |
| IV.2.4. Mezclas formadas por la butilami na-tetradecanol y butilamina-áci do octanoico utilizando como sus trato montmorillonita..... | 189 |

IV.3. TRATAMIENTO QUIMICO DE LA VERMICU- LITA DE BENI-BUXERA. ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE METODOS INSTRUMENTALES:

| | |
|---------------------------------------|-----|
| IV.3.1. Microscopio electrónico | 193 |
| IV.3.2. ATD y ATG | 204 |
| IV.3.3. Infrarrojo. | 210 |

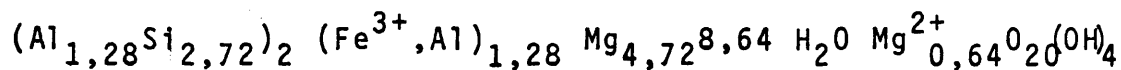
| | |
|---------------------------------------|-----|
| IV.3.4. Difracción de Rayos X | 215 |
| IV.3.5. Análisis microcarbonado | 218 |
| V. CONCLUSIONES | 221 |
| VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS | 229 |

I. I N T R O D U C C I O N

1.1.- ESTRUCTURA DE LA VERMICULITA

La vermiculita es un silicato laminar de tipo filítico, perteneciente al grupo de los minerales de la arcilla.

El primer estudio sobre su estructura mediante la técnica de difracción de Rayos X, fué hecho por Kazantzev (1) y Gruner (2) en 1934; pero hasta 1954, en que Mathieson y Walker (3) publican su estudio cristalográfico sobre un monocristal de vermiculita de Kenya, no quedaron completamente aclaradas su estructura y composición química.



En 1958, Mathieson (4), confirmó esta estructura y puso en evidencia de una manera particular, que el agua, sufre una deformación y no un desplazamiento (difusión) en ella, lo que puede explicarse teniendo en cuenta los huecos vacantes y la movilidad de los cationes intercambiables y del agua.

La lámina del silicato puede considerarse, en líneas generales, como una lámina de clorita cuyo esquema, según (5), se representa en la figura 1. En ella pueden observarse:

- dos planos extremos de iones O^{2-} en agrupación hexagonal casi compacta.
- dos planos de iones O^{2-} y OH^- distribuidos del siguiente modo: iones O^{2-} en las posiciones correspondientes a los vértices de hexágonos determinados por dos triángulos isosceles de lados 4,35 y 4,38 Å respectivamente, siendo la distancia correspondiente a un hexágono regular de 4,95 Å.

En la figura 3 se representa la proyección de una semilámina de vermiculita sobre el plano (010); en la figura 2, se representa la proyección de la lámina de vermiculita en dirección perpendicular al plano (001), según Mathieson Walker y, en ellos se pueden apreciar la distribución y distorsión antes indicada. Esta distorsión, se explicar por fuerzas electrostáticas, debidas a cargas residuales de los iones O^{2-} y de los cationes que se encuentran en posiciones octaédricas.

En la lámina de vermiculita aparecen dos tipos de intersticios: tetraédricos y octaédricos. Los primeros, situados entre un plano de iones O^{2-} y otro de iones O^{2-} y OH^- , están ocupados por cationes Si^{4+} sustituidos en parte por Al^{3+} , de modo que la relación Al/Si varía entre 1:2 y 1:3. Los intersticios octaédricos entre los planos iguales de O^{2-} y OH^- están ocupados fundamentalmente por iones Mg^{2+} .

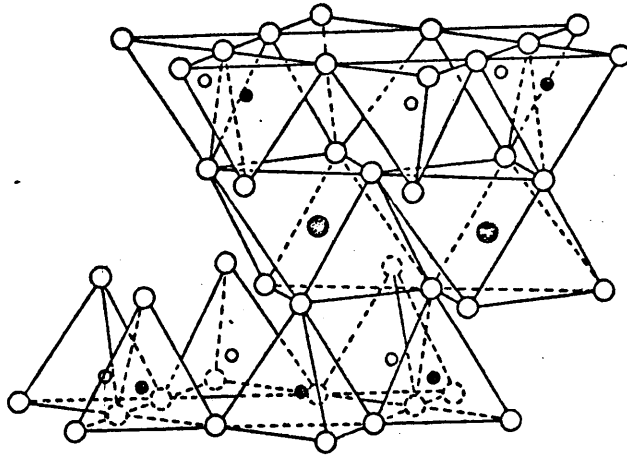


Fig. 1.- Estructura de la lámina de Clorita, según Mac Murchy

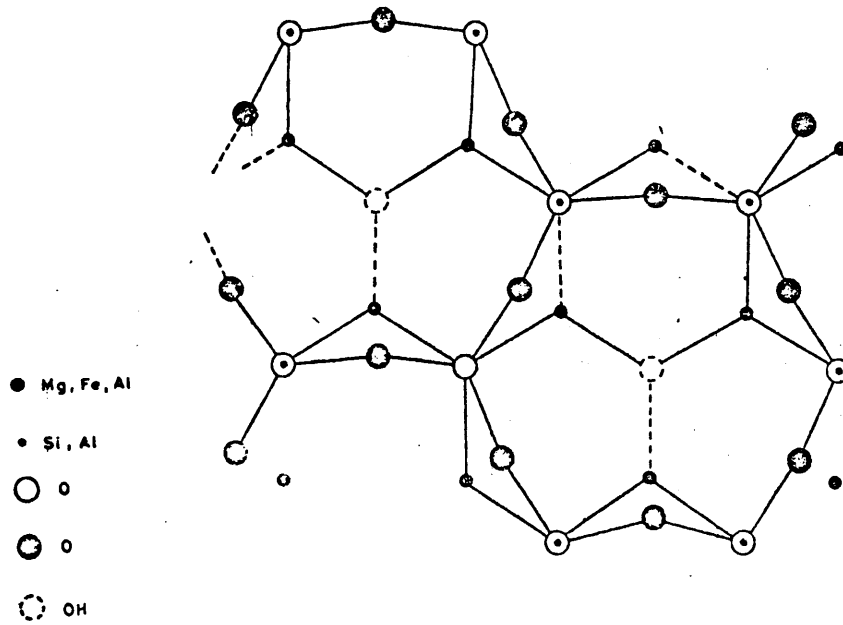


Fig. 2.- Proyección de la lámina de Vermiculita perpendicular al plano $d(001)$, según Walker y Mathieson.

Debido a las sustituciones isomórficas de los cationes en la lámina, ésta tiene una carga neta negativa neutralizada por la presencia de cationes en el espacio interlaminar que hace posible la unión entre las láminas. Estos cationes son generalmente Mg^{2+} y se encuentran hidratados. Tanto los cationes como las moléculas de agua del espacio interlaminar, se encuentran en posiciones definidas. Los cationes están en un plano equidistante de las láminas del silicato y su posición en él, está determinada por los puntos de carga negativa de la superficie del silicato.

Las moléculas de agua, están distribuidas en dos planos de red hexagonal distorsionada, de forma que los cationes se encuentran en un entorno octaédrico rodeados de una doble capa de hidratación. La posición de las moléculas de agua viene determinada por la configuración de la superficie de la lámina, de manera que, cada molécula de agua, se corresponde con un O^{2-} de la superficie, al que se une por puente de hidrógeno. Las moléculas de agua de la misma capa se unen entre sí por débiles enlaces de hidrógeno y, las moléculas de distintas capas lo hacen a través de los cationes.

Según los datos de composición, no todas las posiciones posibles del espacio interlaminar están ocupadas, sino solamente un tercio de las posiciones de los cationes y dos tercios de moléculas de agua.

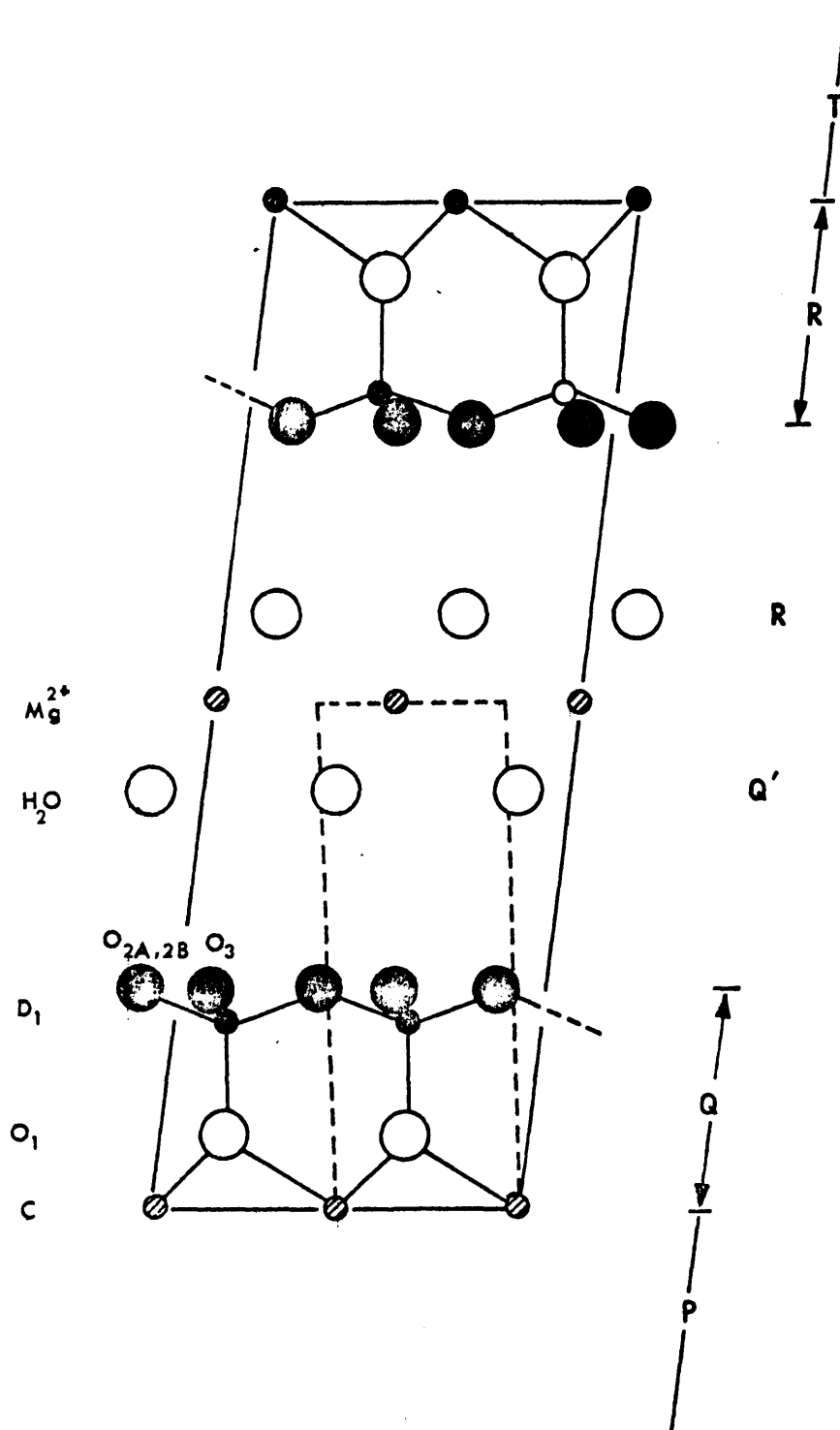


Fig.3. Proyección de una semilámina de Vermiculita, según Walker, sobre el plano (001).

La unión entre las láminas a través de los cationes del espacio interlaminar es mucho más débil que la -- unión dentro de la misma lámina, por lo que éstas, pueden separarse entre sí, haciendo posible la formación de complejos interlaminares.

Según los sustratos con los que se opera, pueden obtenerse resultados algo diferentes cuando son distintas las "cargas de capa". Lagaly y Weiss 1.969 (6) afirman que la magnitud de la "carga de capa" y la homogeneidad de esta carga, determinan al hinchamiento de la lámina en relación con el número de átomos de carbono de la cadena introducida.

1.2.- ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA.

La montmorillonita es un silicato laminar del - grupo de las esmectitas, que se presenta formando microcristales.

La estructura de la montmorillonita generalmente aceptada, es la propuesta por Hoffmann, Endell y Wilm, (7) (1.933) (fig. 5) modificada por Marshall (1935) (8) y por Maegdefrau y Hofmann (1937) (9) y Hendricks (1942) (10) - (fig. 4). Su estructura está basada en la de la pirofilita de la que difiere en la disposición de los iones que la - constituyen y en la superposición de sus múltiples paque-

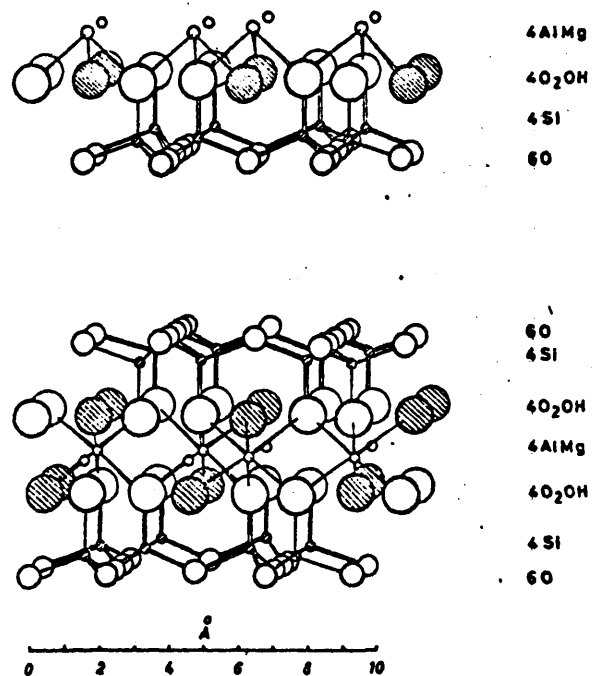


Fig. 4 - Estructura de la montmorillonita según el eje a (según Hoffmann, Endell, Wilm, Maegdefrau, Marshall y Hendricks).

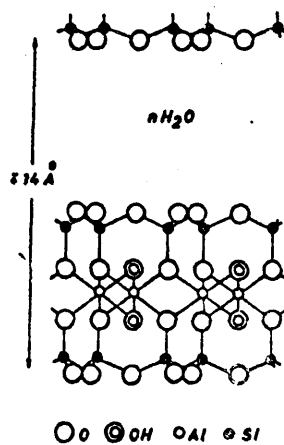
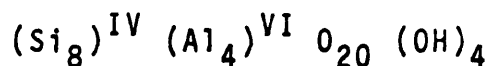


Fig. 5 - Estructura de la montmorillonita según el eje a (según Hoffmann, Endell y Wilm).

tes (de capas). Las láminas de pirofilita, no tienen carga total. La secuencia de las capas de átomos que forman el paquete de la pirofilita se puede dar de la siguiente manera:

| Carga neta por unidad de celdilla | |
|--------------------------------------|-----|
| $6O^{2-}$ | -12 |
| $4Si^{4+}$ | +16 |
| $4O^{2-}$ y $20H^{-}$ | -10 |
| $4Al^{3+}$ | +12 |
| $4O^{2-}$ y $20H^{-}$ | -10 |
| $4Si^{4+}$ | +16 |
| $6O^{2-}$ | -12 |

La composición de este mineral, se puede representar por la fórmula:



Los símbolos romanos indican la coordinación de los iones. En esta fórmula, está representada la celdilla unidad de la lámina.

Las características fundamentales químicas y cristalográficas de los silicatos del grupo de la montmorillonita, quedan bien descritas, según Ross y Hendricks (11), considerando como base las láminas cristalinas eléctrica-

mente neutras de la pirofilita, en las que aparecen cargas negativas por efecto de la sustitución de cationes originalmente presentes en dicho silicato, por otros de menor carga. Estas sustituciones isomórficas (por ejemplo: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, etc.) tienen lugar en posiciones tetraédricas u octaédricas, dependiendo en cada caso, del radio del catión del sustituyente y están distribuidas en el cristal con cierta regularidad.

Así se explica la existencia de cationes de cambio externos a la red cristalina que son necesarios para neutralizar las cargas negativas. La posición y distribución de las cargas negativas en la superficie de las láminas del silicato, se supone están localizadas en los puntos de dicha superficie próximos a las posiciones octaédricas o tetraédricas en que han tenido lugar las sustituciones isomórficas (12). Normalmente el reemplazamiento puede ser de un Mg en uno de los seis átomos octaédricos. El contenido de Mg suele variar de 1 a 2/3 de magnesio por celdilla unidad.

Marshall y Hendricks (8) (10), hacen una modificación para poder explicar la capacidad de cambio de la montmorillonita suponiendo que los cationes de cambio están, con las moléculas de agua, entre los paquetes de la estructura del mineral. La naturaleza de los cationes de cambio, modifican el comportamiento de la montmorillonita, lo que se pone de manifiesto en los siguientes hechos experimentales:

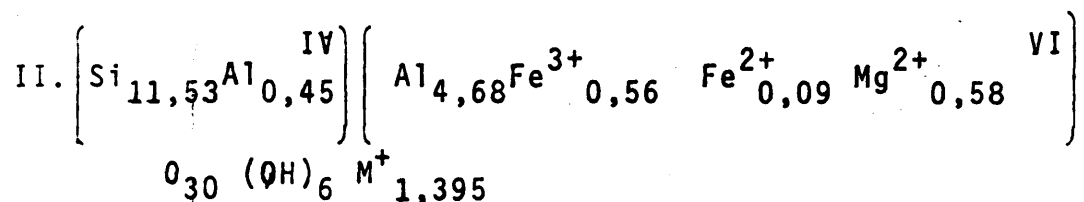
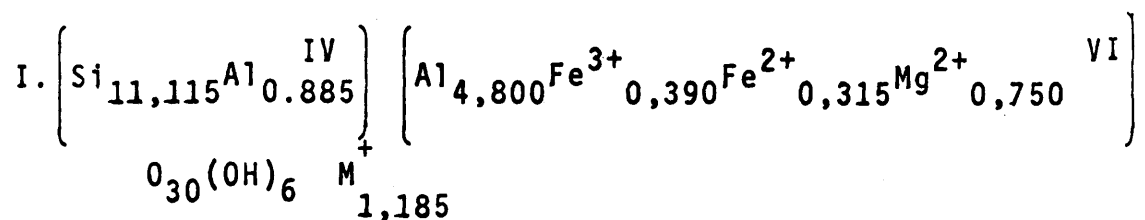
- 1.- La separación de los paquetes de la montmorillonita en contacto con vapor de agua a presión, dependen del catión presente (8).
- 2.- Cuando la montmorillonita está saturada con cationes inorgánicos y seca, la separación interlaminar, varía con el catión y aumenta para los cationes de radio mayor. (10)(16).

La montmorillonita, puede saturarse con cationes orgánicos grandes, (17) (18), dando grandes separaciones interlaminares y con moléculas orgánicas de gran tamaño (19) (20).

1.3.- DIFERENCIACION Y COMPARACION ENTRE MONTMORILLONITA Y VERMICULITA.

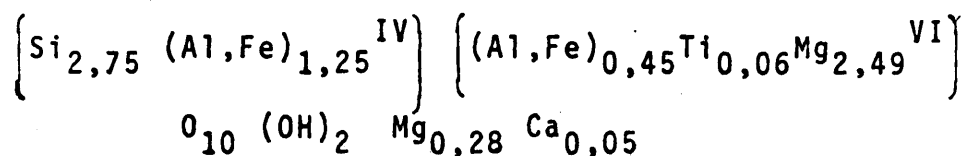
Estos dos tipos de minerales poseen una misma estructura de lámina del tipo TOT. Los diagramas de difracción de Rayos X son parecidos, si bien a continuación vamos a dar una serie de características diferenciales para ambos minerales.

En primer lugar, se diferencian en la naturaleza y el número de los cationes en los huecos tetraédricos. Como podemos deducir de la comparación de las fórmulas de la montmorillonita Wyoming y de la vermiculita de Beni-Buxera:



(21)

Vermiculita



La naturaleza y el número de los cationes interlaminares que compensar la "carga de capa". En el caso de la vermiculita suele ser comunmente un catión divalente, - principalmente el magnesio y menos frecuentemente el calcio, que cuando aparece ésta en menor cantidad con respecto al magnesio. Sin embargo, en las montmorillonitas, los cationes de cambio suelen ser generalmente cationes monovalentes, generalmente el potasio y el sodio.

Otra diferenciación, es la manera de colocar las capas sucesivas, según se puede deducir de la observación de las fórmulas arriba enunciadas.

Otro punto a tener en cuenta, es la diferente - carga negativa de la capa. Siendo de valor más elevado en la vermiculita que en la montmorillonita.

En general, se observa que todas las capas están cargadas negativamente, cuando se realiza una sustitución creadora de carga, ya se haga ésta en los huecos octaédricos o en los tetraédricos. Puede haber una compensación parcial de una parte de la carga negativa tetraédrica, por un exceso de cargas positivas octaédrica, ésto ocurre con bastante frecuencia en la vermiculita, aunque no es exclusiva de ella.

Las vermiculitas, tienen una carga laminar mayor que las montmorillonitas, siendo el valor de la carga de - lámina en las primeras, del orden de 1,3 por celdilla unidad y en las segundas suele variar de 0,3 a 1 para las montmorillonitas.

En cuanto a la sorción de agua, la vermiculita debido a la presencia de sus cationes interlaminares, sorbe menor cantidad de agua que las montmorillonitas. Se obtienen espaciados de 14,8 Å más para la primera y de hasta 18Å y más para la segunda.

Las vermiculitas de baja carga de lámina, pueden presentar hinchamientos característicos muy próximos a los

correspondientes a las montmorillonitas de alta carga de lámina. Weiss, Koch y Hoffmann (13), dicen que en vez de grupo definidos y diferenciados, se puede establecer una clasificación gradual según los valores de la carga de la lámina, tomando como referencia, el valor de la carga de la lámina 0,55 equivalentes por unidad de estructura $O_{10}(OH)_2$. Este valor, corresponde a una capacidad de cambio de catión de 115 meq. por 100 mg de vermiculita Mg seca y se ha seleccionado este dato como resultados de las observaciones hechas en los minerales trimórficos de capas expandibles.

Walker y Cole (14), intentan establecer diferenciaciones desde un punto de vista químico entre las dos especies, pero una diferenciación seria, no es posible, debido a la complejidad y variedad mineralógica de las arcillas naturales.

Según Walker (15) para una diferenciación verdadera de estos dos grupos, se ha de basar en pruebas comparativas del hinchamiento. Y esto precisamente, es lo que trataremos de estudiar en posteriores apartados, en donde se tratarán diferentes ejemplos, siendo éste uno de los objetivos del estudio de la sorción de vermiculita y montmorillonita, con mezclas de compuestos orgánicos.

1.4. SORCION DE MOLECULAS ORGANICAS

El interés del estudio de la Química de los complejos organosilicatos ha ido en aumento desde hace unos años. Desde los primeros trabajos sobre el tema, realizados principalmente, por Brandley en 1945 (36) y Mac Ewan en 1948 (37); ha crecido de manera rapidísima el número de trabajos aparecidos sobre la formación de complejos entre los silicatos laminares y los compuestos orgánicos.

Se ha prestado considerable atención a los complejos de silicatos-alquilamonio en solución acuosa, Jordá (22) y Weiss (58), han estudiado complejos formados por la montmorillonita alquil-amonio con especial interés Weiss, Mahler y Hofman (23), Sutherland y Mac Ewan 1961 (112), Walker y Ganet 1962 (91) y otros ha investigado complejos similares con micas y vermiculitas.

Numerosos investigadores (35), (38) y (97), han centrado su interés sobre el estudio de los complejos orgánicos de montmorillonita con moléculas polares. La sorción se realiza entre la superficie interlaminaar del silicato en mono o multicapas y las moléculas de gran tamaño presentan inclinaciones cuyos ángulos respecto a la superficie de dichos silicatos son elevados (Mac Ewan (56) Johns y Sen Gupta (51), Brindley y Satybrata Ray (59).

Asimismo, la sorción de aminoácidos (17), (18), antibióticos (19) y vitaminas (20), por silicatos laminares ha traído la atención de numerosos investigadores.

Por último, queremos reseñar los importantísimos estudios realizados por Weiss (24) sobre los minerales del grupo de la caolinita y las micas (48), que también se expanden con compuestos orgánicos.

Este tipo de investigaciones se ha extendido a algunos compuestos que, aunque no silicatos, tienen estructura laminar y pueden sorber compuestos orgánicos, como el ácido grafitico (Mac Ewan y col. (25), (26); Aragón de la Cruz y col. (27), (28); también se han realizado estudios sobre varios minerales de uranio (Weiss y Hofman (29) y Weis Hartl y Hofman (30); y sobre diversos titanatos y vanadatos Weiss (31). Recientemente se han realizado estudios sobre la sorción de glicerol sobre óxido de cobre por Ful y col. (32).

Sorción de sustancias polares.

Entre las moléculas polares, deberíamos considerar el caso de la sorción del agua, que presenta gran interés en las arcillas, y que tan importante papel desempeña en la sorción de los diversos tipos de moléculas (33). Sin embargo, se omite este estudio para salirse del tema de este trabajo y se pasa al estudio de la sorción de moléculas orgánicas. Como un ejemplo de la importancia de la presencia del agua puede citarse, entre otros, el caso de la sorción de hidrocarburos en la vermiculita y montmorillonita - (34) la sorción no se produce cuando están deshidratadas y se expanden si la deshidratación no es completa. El n-butanol, presenta un comportamiento semejante respecto a la vermiculita (35).

Complejos de moléculas polares pequeñas

Para el estudio de los complejos formados por moléculas polares pequeñas, deben consultarse los trabajos de Brandley (36) y Mac Ewan (37), aunque su acuerdo no es completo en cuanto al mecanismo involucrado y consideran el comportamiento del etanol y acetona.

Bissada, Johns y Cheng (38), estudian la absorción de etanol y acetona en disoluciones de líquidos neutros como el dodecano, para el cual, emplean montmorilloniti-

ta previamente desecada a 225°C y saturada, con diversas - clases de cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{++} y Ba^{++} . Interpretan los resultados en términos de grupos de coordinación o solvatación de las moléculas alrededor de los cationes. Correspondiendo los valores pequeños del espaciado $d(001)$ en el caso del etanol a complejos monocapa y los grandes, a complejos de doble capa. Para la acetona, en ausencia de agua, - es difícil visualizar los mecanismos de atracción cación-dipolo. Cuando hay agua residual puede haber enlace por puente de hidrógeno entre la acetona y las moléculas de agua, pero se necesita cationes de alta campo como el Ca^{++} con - preferencia a los de pequeño campo como el Na^+ , K^+ , etc.

Brindley y col. (39), estudian mezclas de agua - acetona en la montmorillonita-cálcica con exceso de agua y llegan a resultados de hinchamiento similares a los de - Ruiz-Amil y Mac Ewan (40) para el sistema montmorillonita-agua-acetona.

Emerson (41) estudia para el etanol y otros alcoholes la posibilidad de existencia de enlaces de hidrógeno entre los OH y los átomos de oxígeno de la superficie, aunque, desde luego, no existe una excesiva evidencia en los datos suministrados por espectroscopía infrarroja.

Walker (42), aprecia que el mecanismo de adsorción del etilenglicol por vermiculita, difiere en ciertos

aspectos del mismo proceso con montmorillonita. En la montmorillonita, se forma una doble capa de glicerol y las moléculas se orientan según un espesor de $3,9 \text{ \AA}$ (43) (44). En la vermiculita, el espacio interlaminar ocupado por las moléculas es de $5,0 \text{ \AA}$, valor que corresponde a una capa de moléculas de glicerol que, o se unen a la superficie de la lámina por una fuerza más débil que en la montmorillonita, o se orientan de modo distintos respecto a las láminas.

Estos trabajos, fueron completados posteriormente por Walker (45) (46) y Brindley (47).

1.5.- COMPLEJOS CON MOLECULAS POLARES DE CADENA LARGA.

Los complejos de cadena larga (alcoholes, aminas, y ácidos grasos) formados por las montmorillonitas y vermiculitas han sido estudiados por muchos investigadores, entre ellos enumeraremos aquí algunos: Weiss 1.958 (48) (49); Brindley y Ray 1.964 (50); Johns y Sen Gupta 1.967 (51); - Walker 1967 (52); Aragón de la Cruz (53) (54).

Las aminas de cadena larga ofrecen más campo de estudio que los alcoholes y ácidos grasos, porque las aminas pueden ser sorbidas como moléculas neutras RNH_2 o como cationes (iones alquilamonio) RNH_3^+ . Probablemente se ha prestado más atención a los estudios de difracción de rayos X de los complejos con vermiculita que con montmori-

llonita, porque una sola escama de vermiculita da varios órdenes de reflexiones basales convenientes para una síntesis De Fourier unidimensional, pueden obtenerse resultados algo diferentes en ambos minerales debido a las distintas "cargas de capa". De hecho Lagaly y Weiss 1969 (6) afirman que la magnitud de la "carga de capa" y la homogeneidad de esta carga determinan el hinchamiento de la lámina en relación con el número de átomos de carbono en la cadena de la amina introducida.

Es muy conveniente tener en cuenta la distinción entre complejos de tipo alfa y beta hecha por Cano Ruiz y Mac Ewan (55) en el estudio de los complejos interlaminares de sorción, principalmente de vermiculita y montmorillonita, con diversas sustancias orgánicas de cadenas alifáticas. En los complejos alfa, las moléculas se sitúan con la cadena molecular paralela al sustrato formando una, dos o tres capas, de tal manera que el espaciado basal determinado por difracción de rayos X, no cambia con la longitud de la cadena sino de modo discontinuo (es decir, pasando de un complejo de una capa a otro complejo de dos capas, etc.) Además los aumentos de espaciado debidos a la formación de estos complejos alfa son relativamente pequeños, del orden de 3 a 7 Å para un monocapa sorbida. En los complejos beta, por el contrario, las cadenas moleculares están más o menos erguidas con respecto a la capa del sustrato, y de este modo el espaciado aumenta a intervalos iguales dentro de una

serie homóloga. En este caso, el aumento total del espaciado puede ser también mucho mayor y llegar incluso hasta 50 ó más Å. Los complejos del segundo tipo se presentan especialmente con las aminas.

De los datos obtenidos con estos complejos beta empleando diversos sustratos y sorbentes es posible llegar a conclusiones importantes sobre la orientación de las moléculas sorbidas.

Una manera muy usual de representar los resultados de estas experiencias es en una gráfica en la que figura en ordenadas el espaciado en Å, y en abscisas el número de átomos de carbono de la cadena molecular. Las gráficas así obtenidos son frecuentemente lineales o se componen de un conjunto de rectas (56), de las que pueden deducirse una serie de características, entre ellas la pendiente de la gráfica, η , y la intersección con el eje, que nos da el espaciado correspondiente a cero átomos de carbono y que se representa por d_0 . Con estos valores pueden obtenerse tablas para varios complejos y comparar los resultados experimentales con los deducidos de una manera teórica (56).

A veces puede darse para un mismo sustrato y sorbentes las dos clases de complejos, alfa o beta, según la concentración del sorbente. Así, en los alcoholes con

y dos átomos de carbono se forman complejos con espaciado basal de aproximadamente 17 Å, cuyo valor corresponde a dos capas de moléculas orgánicas entre el espaciado interlaminar de la montmorillonita; pero, cuando la saturación no es total, se obtienen complejos en monocapa con un espaciado basal alrededor de 12,8 y 13,2 Å, respectivamente.

Los alcoholes con cadena cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 3 y 16 Å forman complejos solamente en monocapa, con espaciados basales que varían entre 13,5 y 14,5 Å y en estos casos, no se detecta la formación de una doble capa.

La orientación de las cadenas alifáticas de las moléculas respecto a la superficie del silicato en estos complejos parece ser que es con la cadena en zig-zag de las moléculas paralelas a la superficie (57), siendo el enlace del grupo funcional perpendicular a la superficie de las láminas.

Según Hoffmann (57) y Weiss (58), las moléculas que normalmente entran en posición paralela a las láminas, pueden verse forzadas a disponerse perpendicularmente a las mismas si el silicato ha sorbido previamente moléculas o cationes orgánicos, que se colocan perpendicularmente a la superficie de las láminas. Así Weiss (6) ha estudiado complejos formados por montmorillonita-alquilamonio con va

rios alcoholes alifáticos de cadena lineal y ha encontrado que cuando estos complejos están totalmente saturados, las moléculas se colocan con toda la cadena perpendicular a la superficie del silicato en dobles capas con los grupos OH y NH_3 adyacentes a la superficie del silicato en dobles capas con los grupos OH y NH_3 adyacentes a las superficies del oxígeno de la arcilla, pero que cuando hay una evaporación de líquido (amina-alcohol) que produce el hinchamiento, el espaciado se reduce y las cadenas pueden quedar inclinadas aproximadamente 56° con respecto a la superficie de la arcilla.

En estos complejos la presencia de los iones alquilamonio es muy importante, siendo secundario el papel del líquido sorbido, como por ejemplo los alcoholes.

En general, las moléculas de alcoholes de cadenas lineales pueden alcanzar gran variedad de disposiciones, según sea la longitud de la cadena de las moléculas, la temperatura a la que se opere y las condiciones de preparación, que determina el grado de saturación de la superficie del silicato con moléculas de alcohol. Todos estos aspectos del problema pueden ser evaluados por medidas de espaciado $d(001)$ por difracción de Rayos X. En la formación de los complejos con alcoholes alquílicos de cadena larga (sólidos a la temperatura ambiente), la temperatura a la cual se opere tiene gran importancia. Los

complejos formados a una temperatura superior al punto de fusión del alcohol, presentan una orientación con una pequeña parte de la cadena vertical a la superficie del sustrato y el resto de la cadena más inclinada (59). En los complejos formados con el alcohol fundido por debajo del punto de fusión, la posición de la cadena es más vertical que en el caso anterior, siempre que se usen como apoyo o ayuda, alcoholes de cadena más corta que estén dentro ya de la superficie interlaminar. La explicación de este diferente comportamiento, puede ser debida en parte a que la disposición extendida de las cadenas de los alcoholes lineales se encuentran ya en los alcoholes cristalinos puros de modo estable, debido a la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, siendo estas mismas fuerzas, las que pueden ayuda a mantener en el espaciado interlaminar de las arcilla, una disposición similar. Pero cuando la temperatura a la que se actúa, es superior a la de fusión de los alcoholes, la energía térmica parece ser suficiente para aflojar muy considerablemente las fuerzas intermoleculares de los complejos orgánicos de la arcilla, aunque puede considerarse que se mantienen los enlaces OH...O, incluso en los complejos monocapa. Por otra parte, para explicar la disposición de las cadenas en los complejos por encima del punto de fusión, se puede considerar que, por ejemplo, para las capas de montmorillonita colapsadas éstas tienen tendencia a tener un espacio mínimo, debido a la atracción iónica entre las capas del silicato y los cationes de cam

bio. Se considera que estas series de moléculas, permanecen enlazadas o unidas a la superficie del silicato por el enlace $\text{OH}\dots\text{O}$ y, cuando hay un aumento de energía adquieren gran movilidad y los enlaces moleculares, sobre todo, las partes finales de la cadena, sufren una compresión debida a las fuerzas atractivas iónicas antes mencionadas con distorsión en lugar de ruptura. Los resultados del estudio de Rayos X de este tipo de complejos, señalan un alto grado de heterogeneidad en el espacio interlaminar y ésto puede ser debido a una variedad de disposiciones de empaquetamiento similares entre sí, pero no iguales en la colocación de las moléculas para los alcoholes superiores a C_6 , en la que parece ser una monocapa (59).

1.6.- REACCIONES QUIMICAS.

El tratamiento de las arcillas con diversos reactivos de tipo orgánico, tienen su antecedente más inmediato en los tratamientos llevados a cabo sobre los geles de sílice utilizando diversas reacciones de tipo orgánico: - esterificaciones con butil alcohol (60) reacciones de fluoración y cloración (61) (62). Desde entonces, ha sido cada vez más numerosos los trabajos realizados en este sentido sobre diversos sustratos especialmente la montmorillonita. Estos tratamientos se han utilizado para poner de manifiesto las diversas propiedades de las superficies del sílica-

to. Berger (63), fué el primero que trató la montmorillonita con diazometano, probando así la existencia de grupos OH en dicho silicato. Fripiat y col. (64) han estudiado, posteriormente, la reacción con diazometano como medio de introducir grupos metoxi en la superficie de éste.

Giesecking (65), hizo sus estudios sobre la montmorillonita, con cloruro de acetilo, observando que este tratamiento iba emparejado con un cambio en las propiedades superficiales pasando el material de ser hidrófilo a hidrófobo.

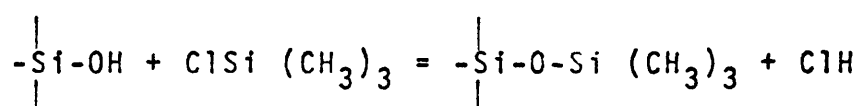
Deuel (63), llevó a cabo la preparación de algunos derivados orgánicos de la montmorillonita, encontrando que 60 meq. de los grupos OH por 100 g. de arcilla, se habían esterificado.

Otro tipo de reacción estudiada por diversos autores sobre la superficie del silicato, y como extensión de los experimentos hechos sobre los geles de sílice por Uytendhoeven y H. Naveau (66) siguiendo el método propuesto por Gentili y Deuel (67) son los que emplean una solución benéfica a ebullición de cloruro de tionilo, esta reacción ha sido aplicada sobre la montmorillonita por Spencer y Giesecking (65).

Otro tratamiento hecho sobre las superficies del

silicato, (117)(118), son los realizados usando los reactivos de Grignard. Fripiat y col. (70), (119) han discutido las reacciones de los compuestos organometálicos con yoduro de metil-magnesio e yoduro de metil-litio, estudiando las especies formadas en la superficie por medio de la espectroscopía infrarroja. Spencer y Geiseking (65), han tratado por otra parte la montmorillonita con solución etérea de bromuro de fenilmagnesio, obteniendo una unión de los grupos fenilo a la superficie del silicato. (120).

Otro grupo muy importante de reacciones es el que origina compuestos organosilícicos, usando metilclorosilanos, que actúan como deshidratadores de la superficie del silicato y son especialmente estudiados por la escuela rusa (68). También se emplean los trimetilclorosilanos, cuya reacción se puede expresar (69):



Otros reactivos muy usados son los diclorosilanos con ellos, Kiselev y col. (71), hacen posible una sustitución de los grupos hidróxilos de la superficie hasta un 50%.

Por otra parte, Fripiat y col (64), han estudiado la deshidratación de la crisolita y vermiculita (72) por el método de Lenz reemplazando de una manera ordenada los enlaces $-\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ por $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

A partir de 1.967, aparecen una serie de trabajos de Veniales y col. (73), (74), que sigue la idea genérica de la obtención mediante tratamiento con reactivos tanto de tipo orgánico como inorgánico partiendo de arcillas y obteniendo como resultado un material de propiedades diferentes que pueden variar ciertas propiedades de arcilla tratada o resultando un material final diferente al de partida.

II. MATERIALES Y METODOS

II.- MATERIALES Y METODOS

II.1.- SUSTANCIAS EMPLEADAS Y REACTIVOS UTILIZADOS.

Las experiencias se han realizado con vermiculita de Beni-Buxera, cuyas propiedades han sido estudiadas - por Hoyos de Castro, González García y Martín Vivaldi (75) entre otros; con montmorillonita de Wyoming (76).

Así mismo, se han utilizado diferentes sustancias orgánicas, algunas de cuyas constantes físicas(122) se dan en la tabla I. Todas ellas, fueron suministradas por la casa Fluka y son de pureza máxima.

Otros reactivos empleados, han sido el cloruro de tionilo (reactivo Merck para síntesis); bromobenceno, - BDH; cinta de magnesio (de la casa Riedel de Haen); cloruro de litio, (Probus); agua oxigenada (Foret) y éter etílico (Probus).

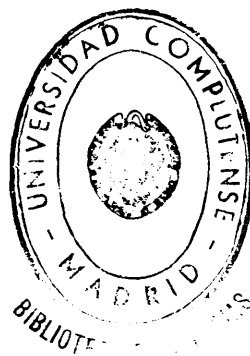


TABLA I.- CONSTANTES FISICAS DE LOS REACTIVOS EMPLEADOS EN LAS EXPERIENCIAS DE MEZCLAS

| SORBATOS | d_4^{20} | Peso molecular | P.F. (°C) | P.E. (°C) | FORMULA |
|-------------------|------------|----------------|----------------|----------------|---|
| Butilamina | 0,740 | 73,14 | -50 | 76,78 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ |
| Hexilamina | 0,763 | 101,19 | -19 | 130 \pm 1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ |
| Octilamina | 0,779 | 129,25 | - | 175-7 (745 mm) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ |
| Octanol | 0,829 | 130,23 | -16,7 | 194 \pm 1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Nonanol | 0,827 | 144,26 | -4 | 213,5 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Decanol | 0,830 | 158,26 | 7 | 232,9 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Undecanol | 0,822 | 172,30 | 19 | - | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Dodecanol | 0,831 | 186,34 | 24 | 237 \pm 2 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Tetradecanol | - | 214,41 | 385 \pm 0,5 | - | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Acido Octan6ico | 0,910 | 144,22 | 12,5 \pm 0,5 | 226,9 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ |
| Acido Nonanoico | 0,904 | 158,24 | 12,5 \pm 0,5 | - | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ |
| Acido Decan6ico | - | 172,27 | 30 \pm 0,5 | 268,70 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ |
| Acido Undecan6ico | - | 186,30 | - | - | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ |
| Acido Dodecan6ico | - | 200,32 | 44 \pm 0,5 | - | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ |

11.2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

a) Tratamiento de la vermiculita.

La muestra de partida, que prácticamente sólo tiene Mg^{+2} como catión de cambio, se presenta en forma de agregados laminares de color pardo amarillento. Estos agregados son fácilmente exfoliables por tratamiento con agua oxigenada (77). Se ha tratado del siguiente modo: se cubren los cristales, en un vaso, con una disolución de agua oxigenada al 33% y se agregan unas gotas de NH_4OH . Después de unas horas se logra la exfoliación de los agregados, que se lavan por decantación con agua destilada varias veces, hasta que en el agua de lavado no se detecta la presencia de oxidantes y se dejan secar al aire. Se separan las láminas y se procede a la eliminación mecánica de las impurezas. El tratamiento se repite hasta obtener unas láminas totalmente limpias. Cuando se ha llegado a obtener el material puro, éste se tritura en un mortero de ágata y se tamiza con un tamiz n° 270 de la serie ASTM.

b) Tratamiento de la montmorillonita.

La montmorillonita natural reducida a polvo se agita con solución 1 N de cloruro sódico durante 6 horas. Transcurrido este tiempo, se decanta, tirando el líquido sobrenadante, y se agita de nuevo la muestra durante tres horas más con disolución de cloruro sódico 1N, repitiéndose

la operación dos veces consecutivas. Luego se lava repetidamente con agua para eliminar el cloruro sódico en exceso, hasta que no se detecte la presencia de cloruros en el agua de lavado. De esta forma, se obtiene una montmorillonita sódica, en la que todos los cationes interlaminares distintos del sodio de la muestra natural, han sido sustituidos.

c) Preparación de la vermiculita lítica.

La vermiculita procedente del apartado a), se agitó con una disolución N de cloruro de litio a temperatura ambiente, durante 24 horas. Se cambió la disolución al cabo de este tiempo, se agitó de nuevo durante 58 horas más a una temperatura de 60°C. Se lavó hasta comprobar la ausencia de cloruros y se secó en la estufa a 60°C.

d) Preparación de la vermiculita ácida.

Se pusieron 6 g. de vermiculita lítica en contacto con 112 ml. de ClH 0.02 N. (78), en agitación continua durante 6 horas, dejándola en contacto con dicha disolución tres días más, con el fin de reemplazar los iones litio. El exceso de clorhídrico se eliminó lavando con agua destilada. La operación se repitió hasta comprobar la ausencia de cloruros en el agua de lavado.

e) Tratamiento de la vermiculita ácida con cloruro de tionilo.

Se toma 4.1 g. de vermiculita ácida y 80 g. de cloruro de tionilo redestilado (63), sometiéndolos a reflujo hasta que cese el desprendimiento de SO_2 y ClH . La temperatura del baño maría durante todo el proceso, no superó los 65°C , apreciándose al final de la reacción un ennegrecimiento de la vermiculita. Finalizado el proceso, se eliminó el cloruro de tionilo por destilación a presión reducida, no pasando el baño de agua de una temperatura de 60°C . La destilación se hizo a presión reducida (destilando) a una temperatura de 30°C .

El residuo se lava varias veces con éter y luego se seca en un desecador a vacío con Cl_2Ca .

f) Tratamiento de la muestra anterior con bromuro fenilmagnesio.

Se suspende la vermiculita, tratada como se describe en el apartado d) en éter etílico seco destilado sobre hidruro de litio y aluminio (65), en un matraz de varias bocas, provisto de un refrigerante de reflujo. Se añade lentamente una solución etérea de bromuro de fenilmagnesio al matraz de reacción, evitando el contacto con el atmósfera.

El trasvase del magnesio al matraz de reacción -

donde se encuentra la arcilla suspendida en éter, se hizo evitando la humedad y el contacto con el aire.

Se mantuvo todo el conjunto a reflujo durante - dos horas calentando ligeramente con una lámpara de infra rojo. Pasado este tiempo, se deja enfriar el conjunto y - se elimina el éter por destilación, evitando a lo largo de todo el proceso el contacto directo con la atmósfera. Se - observó que la arcilla se depositaba en el fondo del matraz, siendo difícil mantenerla en suspensión aún con fuerte agitación. También se apreció un cambio de color en el material.

El residuo se calentó durante hora y media a 60°C y después de enfriarlo, se eliminó el exceso de reactivo de Grignard, añadiéndole agua fría. La mezcla se sometió a un arrastre de vapor durante 4 horas, para eliminar impurezas, tal como el fenol y difenilo. En el arrastre de vapor la - temperatura no superó los 60°C, manteniéndose durante 10 mi nutos al final de la operación a 90°C. El producto se lavó con agua hasta que quedó libre de haluros; varias veces con acetona, y luego con éter, hasta que se obtuvo un filtrado claro.

El producto resultante se secó a la estufa a 60°C durante 24 horas. Una vez seco y triturado, resultó un producto suave y deslizante, que recuerda el aspecto y tacto - del talco.

La preparación de bromuro de fenilmagnesio se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se pesaron 2.002 g. de cinta de magnesio, una vez eliminada la capa de óxido, se dividió en pequeños trozos de aproximadamente, uno o dos cm. y se introdujo en el matraz de reacción junto con 15 ml. de éter dietílico, secado con cloruro de calcio y destilado sobre hidruro de litio y aluminio.

Por medio de un embudo de decantación se introduce lentamente en el matraz la mezcla de 5 ml. de bromobenceno y 25 ml. de éter, añadiendo una pequeña escama de iodo que actúa como iniciador de la reacción, aunque tiene el inconveniente de favorecer la reacción de Wurtz. Para iniciar el proceso, se calienta ligeramente el matraz. Pasados 5 minutos se produce la decoloración del líquido y la reacción comienza. Se mantiene el sistema a reflujo durante 5 horas con agitación, dándose por terminada la reacción al cabo de este tiempo.

II.3.- TECNICAS INSTRUMENTALES

II.3.1.- Determinación del espaciado $d(001)$ por difracción de Rayos X.

Se han obtenido los espaciados $d(001)$, mediante la técnica de difracción de Rayos X, por la técnica de -

Debye-Scherrer. La radiación empleada fué $\text{Cu K}\alpha$. Con ésto se ha tratado de estudiar y seguir las variaciones en el es paciado interlaminar de los sustratos estudiados (vermiculita y montmorillonita) debido a la presencia de moléculas de compuestos orgánicos con las cadenas en diferentes posici ones.

Y por otra parte, poder detectar, en el caso de tratamiento de los materiales con diversos reactivos orgánicos (cloruro de tionilo y bromuro de fenilmagnesio) los cambios producidos en los materiales.

Preparación de las muestras.

El aparato usado, ha sido un difractómetro de la casa Philips, modelo PV 1010/30, con 40 KV e intensidad de 20 mA.

Se llenaron capilares de vidrio Lindeman de 0,3 mm. de diámetro con el sustrato correspondiente, vermiculi ta y montmorillonita, según los casos, y se sumerge en un tubo de ensayo con la mezcla líquida hasta la sorción total, hecho que se observa por la variación del color del sustrato. La vermiculita, toma un color pardo verdoso, mientr as que la montmorillonita, adquiere un color pardo claro. Para evitar el contacto del aire con la muestra sorbida, tapamos los extremos del capilar con parafina fundida,

a una temperatura próxima a de solidificación de ésta para que sólo cierre y no sorba. Por último, se coloca el capilar en una cámara, obteniéndose los diagramas de difracción de Rayos X, por la técnica de Debye-Scherrer, usando radiación Cu, K, durante dos horas.

Para hacer la preparación de las mezclas líquidas, se utilizaron dos microburetas Proton de 20 cc., una para las aminas y otra para los ácidos y alcoholes.

Cuando uno de los componentes era sólido, se realizaron las correspondientes pesadas con la balanza analítica Sartorius, tipo 2462 con precisión en la pesada hasta de décima de miligramo. En este caso, el producto se fundía antes de mezclarlo con la amina, permaneciendo después líquido.

II.3.2.- ANÁLISIS TÉCNICO DIFERENCIAL Y PONDERAL

Se pretende realizar, en este apartado, un estudio por medio del análisis térmico diferencial y termogravimétrico, de las transformaciones sufridas por la vermiculita de Beni-Buxera, al ser tratada con un magnesiano de Grignard.

Así mismo, se llevaron a cabo, ensayos sobre los materiales intermedio y final, para poder de manifiesto - las diferentes transformaciones que pueden sucederse en la muestra inicial.

Se hicieron termogramas de dichos materiales, en atmósfera inerte (fig. 59), ya que las reacciones estudiadas por análisis térmico diferencial, son frecuentemente - el resultado de descomposiciones más o menos reversibles, siendo importante el efecto de la atmósfera circundante.

En conjunto, se considera el estudio de las muestras por este método, como un punto de vista más a tener - en cuenta sobre las propiedades y características del producto final de las reacciones con el magnesiano Grignard.

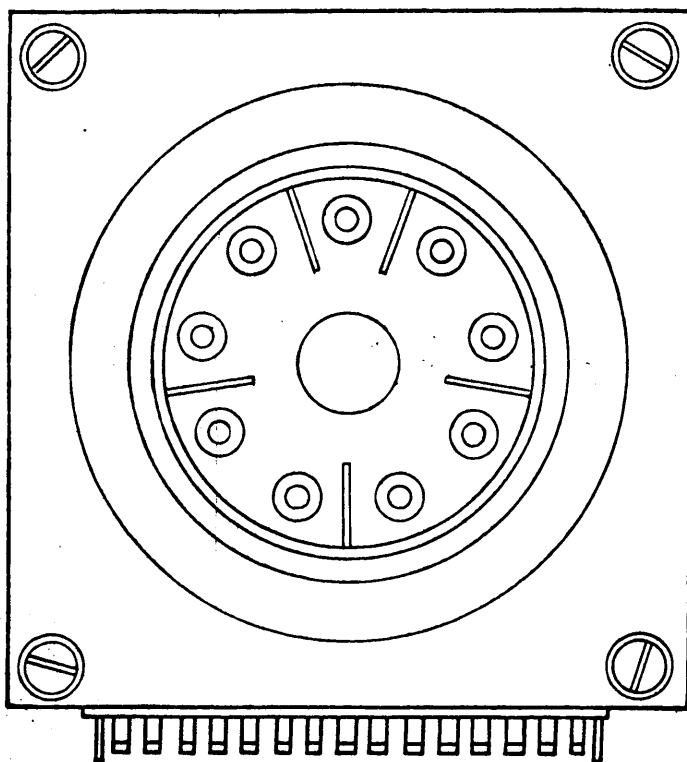
PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las curvas de ATD que se han realizado en este-trabajo, fueron obtenidas en un aparato Deltatherm, mod. D-2000.

Por otra parte, las curvas de ATG, se obtuvieron en una balanza Deltatherm, mod. D-40000, que permite trabajar tanto en el aire como en el vacío.

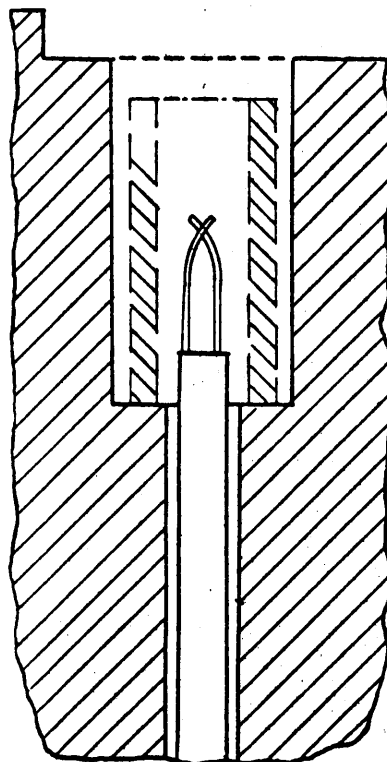
En el primer caso, el calentamiento de la muestra, se hizo en bloques de INCONEL , midiéndose las temperaturas con termopares protegidos de CROMEL-ALUMEL, modelo F-2007 (fig. 6), y utilizándose como sustancia de referencia, alúmina previamente calcinada a 1100°C; la cantidad de muestra utilizada fué de unos 40 mg. y la velocidad

ESCALA 1:1



(a)

ESCALA 4:1



(b)

6. Portamuestras utilizado para ATD

a) planta del portamuestras

b) seccion de uno de los pozos

de calentamiento de 10°C por minuto en todos los casos. La sensibilidad usada fué del 25%, con una presión de 10 mg /pulgada.

Para el segundo caso, la cantidad de muestra utilizada, fué de 15 mg. y la velocidad de calentamiento en todas las experiencias, de 10°C por minuto.

11.3.3. Estudio por microscopía electrónica.

Cada vez son más numerosos los estudios sobre morfología de arcillas por medio del microscopio electrónico y aumentan también las referencias bibliográficas (79) sobre el tema. Con frecuencia se ha empleado este método para la identificación de sustancias desconocidas en suelos arcillosos, utilizándose también para el establecimiento de standards, en los componentes de los suelos (80), ayudados por datos de difracción de Rayos X.

Debido a la longitud de onda más corta de los chorros de electrones, pueden observarse formas cristalinas especialmente interesantes en el estudio de materiales arcillosos (81) (82).

Así mismo, por este método se detectan las transformaciones de un mineral en otro y la localización de los puntos activos en su superficie (83). Este aspecto es muy interesante y complementa los datos proporcionados por las

técnicas de espectrometría infrarroja y difracción de Rayos X.

Con el aumento del campo de aplicación de las arcillas con diversos propósitos de tipo industrial (84), es de gran importancia la caracterización del tamaño de las partículas, hábitos morfológicos, etc., siendo precisamente este método muy adecuado para este tipo de estudios (85).

En nuestro caso se ha empleado esta técnica como complemento en el estudio de las transformaciones que se producen en el tratamiento de la vermiculita con cloruro de tionilo y bromuro de fenilmagnesio, dando lugar a la vermiculita clorada y tratada con bromuro de fenilmagnesio, respectivamente.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

El microscopio electrónico empleado para este estudio, fué el modelo EM-200, de la casa Philips Ibérica, S.A.E. a los aumentos que se indican en la parte inferior de las fotografías respectivas.

El buen resultado del estudio realizado con el microscopio electrónico, depende en gran parte del pretratamiento de la muestra (86). El mejor método de preparación es la suspensión del producto en un disolvente que, casi siem-

pre, es agua, aunque en este caso, también se ha usado el alcohol para la vermiculita tratada con el reactivo de Grignard, por no ser ésta fácilmente dispersable en agua.

En las partículas se pueden identificar los cristales individuales del mineral y hay que tener en cuenta, - para obtener una buena preparación, la tendencia que tienen casi todos los minerales arcillosos a presentarse en capas adhiriéndose unos a otros los planos basales para formar - agregados.

Para obtener una preparación adecuada, se toman - unos pocos miligramos de arcilla y se dispersan en agua destilada o en alcohol, según el caso, y se someten a la acción del vibrador ultrasónico durante 5 minutos. Se introduce una pipeta a una cierta profundidad que aproximadamente corresponda a partículas de tamaño equivalente a $< 2\mu$. De estas soluciones diluidas, se coge una gota y se deposita - sobre la película de Forward (87), que se apoya sobre la rejilla de cobre electrolítico. A la suspensión, se le quita el exceso de agua con un papel de filtro. Finalmente, el preparado se seca al aire. Terminada esta fase, la rejilla queda dispuesta para la observación. Así mismo, se preparan y estudian muestras depositadas sobre una película de carbono en rejilla de cobre (88) (89). Estas películas de carbono carecen de estructura y proporcionan buenos contrastes del objeto (90).

Las diferentes preparaciones de las muestras estudiadas, se exploraron en toda su extensión primero a pocos aumentos, con objeto de obtener una información global sobre la morfología de los aglomerados, seleccionándose a continuación varias áreas representativas, que fueron fotografiadas con un aumento mucho mayor. El estudio se centró sobre las partes más interesantes de dichas muestras. Así es posible observar si hay una diferencia real en la morfología de estos materiales (vermiculita de Beni-Buxera, clorada y tratada con bromuro de fenilmagnesio, como más adelante se verá en el estudio y descripción de las muestras.

Se comprobó por otra parte, que la morfología del producto final, era debida solamente al material obtenido y no a un exceso de los reactivos empleados (por simple observación de dichos reactivos al microscopio electrónico).

Además, con el fin de conseguir una información adicional sobre la estructura de los cristales, se obtuvo también la difracción de electrones de las diferentes muestras.

11.3.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El usar esta técnica del infrarrojo, se ha pensado utilizarla como un complemento más de la información general sobre las características y diferentes propiedades de los materiales obtenidos por los diversos tratamientos realizados en este trabajo.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

En nuestros ensayos, utilizamos un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 621, registrándose el espectro entre 4.000 y 350 cm^{-1} .

Las muestras finamente trituradas y desecadas se mezclaron con bromuro potásico, aproximadamente a la concentración de un 20%. Se sometieron a una presión de 8 ton/cm^2 , durante dos minutos, conectando el dispositivo utilizado a una bomba de vacío con el objeto de eliminar todo el aire que pudiese existir en el sistema.

La técnica de los comprimidos de bromuro potásico, es satisfactoria, ya que la sustancia es transparente hasta 25 micras. Además, las pérdidas de radiación por difusión en las longitudes de onda cortas, son prácticamente despreciables. También se realizaron los espectros usando fluorolube.

II.3.5. DETERMINACION DEL CARBONO E HIDROGENO DE LAS MUESTRAS

El analizador de carbono, hidrógeno y nitrógeno usado es el modelo 185, de la casa HEWLATT PACKARD, diseñado exclusivamente para tener un medio rápido y semiautomático de medida del contenido en C, H y N de las sustancias orgánicas.

Estos se realiza pasando los elementos de la muestra a los estados de oxidación deseados (N_2 , CO_2 y H_2O) en presencia de un oxidante a alta temperatura.

Los productos de reacción, están confinados en una cámara cerrada dentro del instrumento hasta que la reacción es completa. Entonces se introducen estos productos en un sistema de cromatografía gaseosa donde los componentes se separan para ser medidos. Con el sistema cromatográfico el producto de la combustión es arrastrado por una corriente de gas inerte hacia una columna rellena. Dicha columna, tiene una longitud de tubo que ha sido relleno con una sustancia de partículas uniformes (soporte sólido). Este soporte está ligero y uniformemente recubierto con un líquido no volátil. Los distintos componentes de la muestra vaporizada, tienen diferentes afinidades frente al sustrato y la columna emplea esta diferencia para separarlos, formando bandas que se mueven despacio emigrando a través de la columna. Cuando la banda de un componente emerge de la columna, entra en un detector de conductividad térmica que desarrolla una señal eléctrica proporcional a la concentración del componente en la corriente de gas. Esta señal es recogida por un registrador potenciométrico produciendo un cromatograma.

Los picos de N_2 y de CO_2 , se usan para calcular la cantidad de nitrógeno y de carbono de la muestra. El pi-

co del agua está relacionado con el contenido del hidrógeno. A la altura del pico o su área, se pueden usar en la medida.

En el primer caso, los análisis del problema, deben referirse a la muestra patrón, es decir, a una muestra cuya composición se conoce exactamente. La altura del pico es directamente proporcional a la cantidad de producto de reacción y puede servir para calcular la composición de la muestra original si se limita la cantidad de muestra, el tiempo de combustión, las temperaturas y el flujo del gas.

Este método, por ser de bajo costo, más rápido y sencillo, es preferible al de medir las áreas aunque el grado de proporcionalidad es menor.

Tienen lugar diferentes reacciones durante la combustión de la sustancia orgánica. Puede ser por dos causas:

- a) Volatilización de la muestra, seguida de descomposición térmica.
- b) Pirolisis que da lugar a fragmentos volátiles, dejando un residuo no volátil de carbono.

El bióxido de manganeso unido al contenido de los tubos de combustión, asegura la compleja conversión de los productos finales.

Se suministra una atmósfera de oxígeno para quemar los fragmentos volátiles, y el oxidante residual en contacto íntimo con el pirolizado no volátil, asegura la conversión completa. El grado de conversión depende de la fusión de los productos. Estos son inyectados en el sistema cromatográfico de gas como un chorro. La lectura que aparece en el registrador, se usa para calcular las cantidades de C, H y N de la muestra. La altura del pico o la altura del área, es proporcional a la cantidad de component formado durante la combustión. Con la relación de las líneas registradas, los picos pueden ser automaticamente atenuados para ser inversamente proporcionales al peso de la muestra.

En otros, la señal se divide automaticamente por el peso de la muestra y así se prepara una serie de tres picos en el registrador que son directamente proporcionales a la composición de la muestra.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Se ha hecho un estudio de los distintos sistemas de mezclas en distintas proporciones moleculares de una amina con alcoholes y ácidos de cadena lineal, usando como sustrato dos silicatos laminares: Vermiculita y montmorillonita.

Se eligieron alcoholes y ácidos de número creciente de átomos de carbono a partir del de ocho. Se pensó, - con esto, tener un mayor número de datos comparables entre sí y poder estudiar las diversas orientaciones de las cadenas sorbidas en la superficie interlaminar del silicato.

La diferencia ocasionada por la presencia de un - grupo ácido o alcohólico en la cadena carbonada, se podría poner de manifiesto al usar frente a la misma amina (hexilamina), un alcohol o un ácido con el mismo número de átomos de carbono. Se probaron otros sistemas usando en lugar de la hexilamina la amina de cuatro átomos de carbono, eligiendo como más interesante, la hexilamina por su fácil manejo, al ser menos volátil, para preparar las mezclas. Se amplió el número de experimentos sobre dicha amina por ser, además la más estudiada. También tiene la ventaja de poderse - formar con ella, complejos de tipo beta, lo que favorecería la idea de intentar hacer penetrar a los alcoholes y ácidos de manera que sus cadenas formaran un ángulo con la capa - del silicato, (Johns (51), Walker (91) y Vivaldi (92)), co-

mo lo hacen ciertos compuestos (aminas, iones alquilamonio etc.). Los resultados obtenidos, se representan en gráficas tomando en ordenadas el espaciado $d(001)$ en Å, de los complejos de difracción de Rayos X, y en abcisas, los tantos por ciento moleculares de las mezclas.

A continuación, se da la relación de los diferentes sistemas estudiados:

Hexilamina- octanol
 Hexilamina- nonanol
 Hexilamina- decanol
 Hexilamina- undecanol
 Hexilamina- dodecanol
 Octilamina- decanol
 Octilamina- undecanol
 Hexilamina- ácido octanoico
 Hexilamina- ácido nonanoico
 Hexilamina- ácido decanoico
 Hexilamina- ácido undecanoico
 Hexilamina- ácido dodecanoico

Los otros sistemas estudiados como tanteo fueron:

Butilamina- tetradecanol
 Butilamina- ácido octanoico

Todas estas mezclas, se sorbieron sobre los dos sustratos: Vermiculita y Montmorillonita.

En las tablas II a XXIX, se dan los espaciados $d(001)$ de difracción de Rayos X de los distintos sistemas estudiados. Como el espaciado basal (001) se aprecia con una precisión muy mala cuando es grande, se utilizan los órdenes de reflexión $d(002)$, $d(003)$, etc., para obtener dicho espaciado.

Los valores elegidos para ser representados, se encuentran en la columna final, siendo el resultado de los valores medios de las lecturas realizadas, o bien el espaciado dado por el segundo orden de la lectura hecha en diagrama de Rayos X, cuando el orden es más nítido y fuerte y por tanto, se medida más precisa y significativa.

EXPERIENCIAS SOBRE VERMICULITA

TABLA II

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - OCTANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(ool)$ en Å | | | | | | |
|------------------------------|--------------------------|----|----------|---|----------|----|-----------------------|
| | $d(ool)$ | I | $d(oo2)$ | I | $d(oo3)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Octanol | 14,71 | MF | - | - | - | - | 14,71 |
| 10% Hexilamina - 90% Octanol | 26,75 | MF | 29,43 | F | 29,54 | D | 29,43 |
| 20% Hexilamina - 80% Octanol | 25,22 | MF | 29,43 | F | 30,01 | D | 29,43 |
| 30% Hexilamina - 70% Octanol | 26,75 | MF | 28,48 | F | 27,05 | D | 27,76 |
| 40% Hexilamina - 60% Octanol | 25,22 | MF | 28,48 | F | 27,05 | D | 27,76 |
| 50% Hexilamina - 50% Octanol | 25,22 | MF | 27,17 | F | 26,60 | D | 27,17 |
| 60% Hexilamina - 40% Octanol | 25,22 | MF | 27,17 | F | 26,60 | D | 27,17 |
| 70% Hexilamina - 30% Octanol | 25,22 | MF | 27,17 | F | 26,60 | D | 27,17 |
| 80% Hexilamina - 20% Octanol | 25,22 | MF | 27,17 | F | 26,25 | M | 27,17 |
| 90% Hexilamina - 10% Octanol | 22,07 | MF | 27,17 | M | 24,38 | MD | 27,17 |
| 100% Hexilamina - 0% Octanol | 23,50 | MF | 26,36 | F | 26,52 | M | 26,36 |

TABLA III
 ESPACIADO DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
 CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - NONANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(ool)$ en Å | | | | |
|------------------------------|--------------------------|---|----------|----|-----------------------|
| | $d(ool)$ | I | $d(oo2)$ | I | Valores seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Nonanol | 14,47 | F | - | - | 14,47 |
| 10% Hexilamina - 90% Nonanol | 31,20 | F | 29,92 | MF | 29,92 |
| 20% Hexilamina - 80% Nonanol | 31,52 | F | 29,92 | MF | 29,92 |
| 30% Hexilamina - 70% Nonanol | 33,95 | F | 30,70 | MF | 30,70 |
| 40% Hexilamina - 60% Nonanol | 27,97 | F | 30,44 | MF | 30,44 |
| 50% Hexilamina - 50% Nonanol | 25,62 | F | 28,95 | MF | 28,95 |
| 60% Hexilamina - 40% Nonanol | 31,20 | F | 28,94 | MF | 28,94 |
| 70% Hexilamina - 30% Nonanol | 28,96 | F | 28,25 | MF | 28,25 |
| 80% Hexilamina - 20% Nonanol | 29,42 | F | 29,43 | MF | 29,43 |
| 90% Hexilamina - 10% Nonanol | 25,22 | F | 26,76 | MF | 26,76 |

TABLA IV
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - DECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(ool)$ en Å | | | | | | |
|------------------------------|--------------------------|----|----------|----|----------|----|-----------------------|
| | $d(ool)$ | I | $d(oo2)$ | I | $d(oo3)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Decanol | 14,36 | F | 14,14 | MD | - | - | 14,36 |
| 10% Hexilamina - 90% Decanol | 27,16 | MF | 31,71 | MF | 32,31 | D | 31,71 |
| 20% Hexilamina - 80% Decanol | 27,16 | MF | 31,71 | MF | 32,71 | D | 31,71 |
| 30% Hexilamina - 70% Decanol | 27,16 | MF | 31,71 | F | 32,71 | D | 31,71 |
| 40% Hexilamina - 60% Decanol | 29,82 | MF | 28,48 | F | - | MD | 28,48 |
| 50% Hexilamina - 50% Decanol | 23,54 | MF | 26,17 | F | 26,51 | D | 26,34 |
| 60% Hexilamina - 40% Decanol | 23,54 | MF | 26,17 | F | 26,51 | D | 26,34 |
| 70% Hexilamina - 30% Decanol | 23,54 | MF | 26,17 | F | 26,51 | D | 26,34 |
| 80% Hexilamina - 20% Decanol | 22,87 | MF | 26,96 | F | 26,51 | MD | 26,76 |
| 90% Hexilamina - 10% Decanol | 22,29 | MF | 26,36 | F | 26,54 | MD | 26,36 |
| 100% Hexilamina - 0% Decanol | 23,55 | MF | 26,36 | F | 26,52 | M | 26,36 |

TABLA V

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - UNDECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(00l)$ en Å | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|----|----------|----|----------|---|-----------------------|
| | $d(001)$ | I | $d(002)$ | I | $d(003)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Undecanol | 14,24 | F | - | - | - | - | 14,24 |
| 10% Hexilamina - 90% Undecanol | 32,09 | MF | 30,98 | F | - | - | 31,54 |
| 20% Hexilamina - 80% Undecanol | 33,31 | F | 31,25 | F | 32,51 | M | 31,88 |
| 30% Hexilamina - 70% Undecanol | 32,69 | MF | 31,82 | MF | 31,18 | M | 31,50 |
| 40% Hexilamina - 60% Undecanol | 29,92 | F | 30,19 | F | 32,12 | M | 31,15 |
| 50% Hexilamina - 50% Undecanol | 25,96 | F | 27,16 | F | 26,61 | M | 27,16 |
| 60% Hexilamina - 40% Undecanol | 25,57 | F | 27,60 | F | - | - | 27,60 |
| 70% Hexilamina - 30% Undecanol | 25,58 | MF | 27,59 | F | - | - | 27,59 |
| 80% Hexilamina - 20% Undecanol | 25,96 | MF | 27,38 | F | - | - | 27,38 |
| 90% Hexilamina - 10% Undecanol | 27,58 | MF | 29,14 | F | - | - | 29,14 |

TABLA VI
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - DODECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(hkl) en Å | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------|----|--------|---|--------|----|--------|----|--------|----|
| | d(hkl) | I | d(hkl) | I | d(hkl) | I | d(hkl) | I | d(hkl) | I |
| 0% Hexilamina - 100% Dodecanol | 14,71 | MF | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10% Hexilamina - 90% Dodecanol | 14,71 | F | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20% Hexilamina - 80% Dodecanol | 14,71 | F | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 30% Hexilamina - 70% Dodecanol | 39,42 | D | 32,11 | F | 33,96 | D | 30,72 | MD | 32,11 | MD |
| 40% Hexilamina - 60% Dodecanol | 39,42 | F | 32,11 | F | 33,12 | D | 30,72 | MD | 32,11 | MD |
| 50% Hexilamina - 50% Dodecanol | 29,42 | F | 30,44 | F | 31,17 | MD | 30,48 | MD | 30,44 | MD |
| 60% Hexilamina - 40% Dodecanol | 26,75 | F | 29,93 | F | 31,92 | D | 29,96 | MD | 29,93 | MD |
| 70% Hexilamina - 30% Dodecanol | 29,42 | MF | 29,93 | F | 31,92 | MD | - | - | 29,93 | - |
| 80% Hexilamina - 20% Dodecanol | 26,75 | MF | 29,93 | F | 31,92 | MD | 29,96 | MD | 29,93 | MD |
| 90% Hexilamina - 10% Dodecanol | 26,75 | MF | 28,03 | F | 27,69 | MD | - | - | 28,03 | - |
| 100% Hexilamina - 0% Dodecanol | 23,50 | NF | 26,36 | F | 26,52 | M | - | - | 26,36 | - |

MD = Muy débil; D = débil; I = intensidad; M = media; F = Fuerte; MF = muy fuerte

TABLA VII

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO OCTANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(hol) en Å | | | | | | |
|----------------------------------|------------------------|----|--------|----|--------|---|-----------------------|
| | d(hol) | I | d(hol) | I | d(hol) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina-100% A. Octanoico | 14,71 | MF | 14,98 | D | - | - | 14,71 |
| 10% Hexilamina- 90% A. Octanoico | 14,71 | F | 14,98 | D | - | - | 14,71 |
| 20% Hexilamina- 80% A. Octanoico | 14,71 | F | 14,86 | D | - | - | 14,71 |
| 30% Hexilamina- 70% A. Octanoico | 26,75 | F | 29,43 | MF | 28,50 | D | 29,43 |
| 40% Hexilamina- 60% A. Octanoico | 29,42 | F | 29,43 | F | - | - | 29,43 |
| 50% Hexilamina- 50% A. Octanoico | 23,23 | MF | 26,76 | MF | 26,49 | D | 26,76 |
| 60% Hexilamina- 40% A. Octanoico | 24,52 | F | 26,76 | D | 26,49 | D | 26,76 |
| 70% Hexilamina- 30% A. Octanoico | 23,85 | MF | 26,36 | F | 26,25 | M | 26,36 |
| 80% Hexilamina- 20% A. Octanoico | 23,85 | MF | 26,36 | F | 25,98 | D | 26,36 |
| 90% Hexilamina- 10% A. Octanoico | 23,23 | MF | 26,36 | F | 25,98 | M | 26,36 |
| 100% Hexilamina- 0% A. Octanoico | 22,07 | MF | 26,36 | F | 26,52 | M | 26,36 |

TABLA VIII

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO NONANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|---|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Nonanoico | 14,24 | F | - | - | 14,24 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Nonanoico | 14,27 | F | - | = | 14,47 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Nonanoico | 14,47 | F | - | - | 14,47 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Nonanoico | 25,22 | F | 29,42 | F | 29,42 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Nonanoico | 25,22 | F | 29,42 | F | 29,42 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Nonanoico | 23,23 | F | 28,48 | F | 28,48 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Nonanoico | 23,13 | F | 28,48 | F | 28,48 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Nonanoico | 22,07 | F | 27,58 | F | 27,58 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Nonanoico | 22,07 | F | 27,58 | F | 27,58 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Nonanoico | 22,07 | F | 28,48 | F | 28,48 |

TABLA IX

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO DECANOICO.

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|----|---------|---|---------|----|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(ool2) | I | d(ool3) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Decanoico | 14,71 | F | - | - | - | | 14,71 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Decanoico | 27,58 | MF | 30,71 | F | 32,31 | D | 30,71 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Decanoico | 27,58 | MF | 30,71 | F | - | MD | 30,71 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Decanoico | 27,58 | MF | 30,71 | F | 31,17 | D | 30,71 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Decanoico | 27,58 | MF | 30,71 | F | 31,17 | D | 30,71 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Decanoico | 27,07 | F | 28,25 | F | 27,13 | D | 28,25 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Decanoico | 27,07 | F | 28,23 | F | 27,13 | D | 28,23 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Decanoico | 27,07 | F | 28,23 | F | 26,49 | D | 28,23 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Decanoico | 25,22 | F | 27,17 | F | 27,13 | D | 27,17 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Decanoico | 25,22 | F | 27,17 | F | 26,49 | D | 27,17 |
| 100% Hexilamina - 0% A. Decanoico | 23,55 | MF | 26,36 | F | 26,52 | M | 26,36 |

TABLA X

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO UNDECANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|----|--------|---|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | d(oo3) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Undecanoico | 14,24 | F | - | - | - | - | 14,24 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Undecanoico | 28,20 | M | 28,25 | F | - | - | 28,40 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Undecanoico | 29,42 | MF | 30,71 | F | 31,55 | M | 31,13 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Undecanoico | 31,52 | MF | 30,71 | M | 32,71 | F | 31,54 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Undecanoico | 30,43 | F | 30,44 | F | 30,82 | M | 30,56 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Undecanoico | - | M | 29,43 | F | - | - | 29,43 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Undecanoico | 30,43 | MF | 29,43 | F | 31,17 | D | 29,43 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Undecanoico | 27,58 | MF | 28,95 | M | - | - | 28,95 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Undecanoico | 25,96 | MF | 27,59 | M | - | - | 27,59 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Undecanoico | 26,75 | MF | 27,61 | F | - | - | 27,61 |

TABLA XI

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO DODECANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(hkl) en Å | | | | | | | Valores Seleccionados |
|-------------------------------------|------------------------|----|--------|----|--------|---|--------|--------------------------|
| | d(hkl) | I | d(hkl) | I | d(hkl) | I | d(hkl) | |
| 0% Hexilamina - 100% A. Dodecanoico | 14,47 | F | - | - | - | - | - | 14,47 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Dodecanoico | 28,02 | F | 28,95 | MF | 28,50 | M | 28,95 | 28,95 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Dodecanoico | Difuso | MF | 28,71 | MF | 27,76 | D | 28,71 | 28,71 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Dodecanoico | 33,31 | MF | 31,53 | F | 31,36 | D | 31,53 | 31,53 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Dodecanoico | 29,42 | MF | 30,44 | F | 30,12 | M | 30,44 | 30,44 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Dodecanoico | 30,44 | MF | 30,20 | F | 31,36 | D | 30,20 | 30,20 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Dodecanoico | 30,44 | MF | 30,71 | F | 31,74 | M | 30,71 | 30,71 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Dodecanoico | 29,92 | F | 29,68 | F | - | - | 29,68 | 29,68 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Dodecanoico | 31,52 | MF | 29,68 | F | 29,78 | D | 29,68 | 29,68 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Dodecanoico | 27,58 | MF | 29,43 | F | - | - | 29,43 | 29,43 |

TABLA XII

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS OCTILAMINA - DECANOL.

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADO d(ool) en Å | | | | | | |
|------------------------------|-----------------------|----|--------|---|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | d(oo3) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Octilamina - 100% Decanol | 14,36 | MF | - | - | - | - | 14,36 |
| 10% Octilamina - 90% Decanol | 33,31 | MF | 31,80 | F | 34,63 | M | 31,80 |
| 20% Octilamina - 80% Decanol | 33,42 | MF | 31,53 | F | 34,18 | M | 31,53 |
| 30% Octilamina - 70% Decanol | 33,43 | MF | 33,00 | F | 33,97 | M | 33,00 |
| 40% Octilamina - 60% Decanol | 32,69 | MF | 33,00 | F | 36,05 | M | 33,00 |
| 50% Octilamina - 50% Decanol | 28,47 | MF | 30,81 | F | 32,71 | M | 30,81 |
| 60% Octilamina - 40% Decanol | 29,92 | MF | 30,98 | F | 32,71 | M | 30,98 |
| 70% Octilamina - 30% Decanol | 31,52 | MF | 34,44 | F | 31,18 | M | 34,44 |
| 80% Octilamina - 20% Decanol | 35,30 | MF | 30,98 | F | 32,31 | M | 30,98 |
| 90% Octilamina - 10% Decanol | 30,43 | MF | 30,98 | F | 31,18 | M | 30,98 |
| 100% Octilamina - 0% Decanol | 31,52 | MF | 30,44 | F | 31,66 | M | 30,44 |

TABLA XIII
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS OCTILAMINA - UNDECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADO d(ool) en Å | | | | | | | Valores Seleccionados |
|--------------------------------|-----------------------|----|--------|---|--------|----|-------|--------------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | d(oo3) | I | | |
| 0% Octilamina - 100% Undecanol | 15,90 | MF | - | - | - | - | 15,90 | |
| 10% Octilamina - 90% Undecanol | 16,29 | F | - | - | - | - | 16,29 | |
| 20% Octilamina - 80% Undecanol | 35,30 | MF | 34,85 | F | 35,70 | M | 35,27 | |
| 30% Octilamina - 70% Undecanol | 35,30 | F | 34,85 | F | 35,70 | MD | 35,12 | |
| 40% Octilamina - 60% Undecanol | 35,30 | MF | 34,35 | D | 35,70 | D | 35,12 | |
| 50% Octilamina - 50% Undecanol | 33,55 | MF | 33,00 | F | 39,73 | D | 33,00 | |
| 60% Octilamina - 40% Undecanol | 30,43 | MF | 31,25 | F | 32,51 | MD | 31,25 | |
| 70% Octilamina - 30% Undecanol | 32,10 | MF | 30,71 | F | 32,12 | D | 30,71 | |
| 80% Octilamina - 20% Undecanol | 29,42 | MF | 31,25 | F | 32,51 | MD | 31,25 | |
| 90% Octilamina - 10% Undecanol | 28,00 | MF | 31,25 | F | 32,71 | MD | 31,25 | |
| 100% Octilamina - 0% Undecanol | 29,42 | MF | 31,25 | F | 32,31 | D | 31,25 | |

TABLA XIV

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLA BUTILAMINA - TETRADECANOL

| COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(ool)$ en Å | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|----|----------|----|-----------------------|
| | $d(ool)$ | I | $d(oo2)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Butilamina - 100% Tetradecanol | 14,71 | MF | 14,71 | D | 14,71 |
| 10% Butilamina - 90% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 20% Butilamina - 80% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 30% Butilamina - 70% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 40% Butilamina - 60% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 50% Butilamina - 50% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 60% Butilamina - 40% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 70% Butilamina - 30% Tetradecanol | 14,71 | F | — | — | 14,71 |
| 80% Butilamina - 20% Tetradecanol | 23,54 | D | 29,43 | F | 29,43 |
| 90% Butilamina - 10% Tetradecanol | 28,47 | D | 29,43 | F | 29,43 |
| 100% Butilamina - 0% Tetradecanol | 21,81 | MF | 21,21 | MF | 24,21 |

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE VERMICULITA
CON LAS MEZCLAS BUTILAMINA - ACIDO OCTANOICO

86

EXPERIENCIAS SOBRE MONTMORILLONITA

TABLA XVI
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE LA MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - OCTANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | |
|------------------------------|------------------------|----|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Octanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 10% Hexilamina - 90% Octanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 20% Hexilamina - 80% Octanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 30% Hexilamina - 70% Octanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 40% Hexilamina - 60% Octanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 50% Hexilamina - 50% Octanol | 26,35 | F | 26,36 | F | 26,35 |
| 60% Hexilamina - 40% Octanol | 27,58 | F | 27,17 | F | 27,37 |
| 70% Hexilamina - 30% Octanol | 28,94 | F | 26,76 | F | 27,85 |
| 80% Hexilamina - 20% Octanol | 28,00 | F | 27,17 | F | 27,17 |
| 90% Hexilamina - 10% Octanol | 27,16 | MF | 27,17 | F | 27,17 |

TABLA XVII
 ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
 DE LAS MEZCLAS HEXILAMINA - NONANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(00l)$ en Å | | | | |
|------------------------------|--------------------------|----|----------|---|-----------------------|
| | $d(00l)$ | I | $d(002)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Nonanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 10% Hexilamina - 90% Nonanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 20% Hexilamina - 80% Nonanol | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 30% Hexilamina - 70% Nonanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 40% Hexilamina - 60% Nonanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 50% Hexilamina - 50% Nonanol | 25,22 | MF | 27,16 | F | 27,16 |
| 70% Hexilamina - 30% Nonanol | 23,75 | MF | 27,16 | F | 27,16 |
| 80% Hexilamina - 20% Nonanol | 23,23 | MF | 27,16 | F | 27,16 |
| 90% Hexilamina - 10% Nonanol | 23,23 | MF | 27,16 | F | 27,16 |
| 100% Hexilamina - 0% Nonanol | 27,17 | F | - | - | 27,16 |

TABLA XVIII
 ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
 CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - DECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(hkl)$ en Å | | | | | | |
|------------------------------|--------------------------|----|----------|---|----------|----|-----------------------|
| | $d(001)$ | I | $d(002)$ | I | $d(003)$ | I | Valores Seleccionados |
| 10% Hexilamina - 90% Decanol | 13,08 | MF | - | - | - | - | 13,08 |
| 20% Hexilamina - 80% Decanol | 13,08 | MF | - | - | - | - | 13,08 |
| 30% Hexilamina - 70% Decanol | 13,08 | MF | - | - | - | - | 13,08 |
| 40% Hexilamina - 60% Decanol | 13,79 | MF | - | - | - | - | 13,79 |
| 50% Hexilamina - 50% Decanol | 25,96 | MF | 26,76 | F | - | MD | 26,76 |
| 60% Hexilamina - 40% Decanol | 22,07 | MF | 26,76 | F | 27,33 | M | 27,04 |
| 70% Hexilamina - 30% Decanol | 23,85 | MF | 27,80 | F | 27,70 | M | 27,75 |
| 80% Hexilamina - 20% Decanol | 25,02 | MF | 27,17 | F | 28,95 | M | 27,17 |
| 90% Hexilamina - 10% Decanol | - | MF | 26,76 | F | 27,19 | M | 27,19 |

TABLA XIX
 ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
 CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - UNDECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------|----|--------|---|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | d(oo3) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Undecanol | 12,89 | MF | - | - | - | - | 12,89 |
| 10% Hexilamina - 90% Undecanol | 13,28 | F | - | - | - | - | 13,28 |
| 20% Hexilamina - 80% Undecanol | 13,69 | M | - | - | - | - | 13,69 |
| 30% Hexilamina - 70% Undecanol | 13,38 | M | - | - | - | - | 13,38 |
| 40% Hexilamina - 60% Undecanol | 13,69 | F | - | - | - | - | 13,69 |
| 50% Hexilamina - 50% Undecanol | 25,96 | MF | 27,58 | F | - | - | 27,58 |
| 60% Hexilamina - 40% Undecanol | 28,02 | MF | 27,59 | F | - | - | 27,59 |
| 70% Hexilamina - 30% Undecanol | 26,75 | F | 27,78 | F | 27,90 | M | 27,84 |
| 80% Hexilamina - 20% Undecanol | 27,18 | MF | 26,56 | F | 26,78 | D | 26,67 |
| 90% Hexilamina - 10% Undecanol | 24,18 | MF | 25,78 | M | - | - | 25,78 |

TABLA XX

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - DODECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | |
|--------------------------------|------------------------|----|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% Dodecanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 10% Hexilamina - 90% Dodecanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 20% Hexilamina - 80% Dodecanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 30% Hexilamina - 70% Dodecanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 40% Hexilamina - 60% Dodecanol | 13,79 | F | - | - | 13,79 |
| 50% Hexilamina - 50% Dodecanol | 14,24 | F | - | - | 14,28 |
| 60% Hexilamina - 40% Dodecanol | 13,60 | F | - | - | 13,60 |
| 70% Hexilamina - 30% Dodecanol | 27,16 | MF | 27,17 | F | 27,17 |
| 80% Hexilamina - 20% Dodecanol | 25,96 | MF | 27,59 | F | 27,59 |
| 90% Hexilamina - 10% Dodecanol | 22,07 | MF | 27,17 | F | 27,17 |

TABLA XXI
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO OCTANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|----|--------|----|--------|---|--------------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | d(oo3) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Octanoico | 13,79 | MF | - | - | - | - | 13,79 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Octanoico | 13,26 | F | - | - | - | - | 13,26 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Octanoico | 13,88 | F | - | - | - | - | 13,88 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Octanoico | 13,28 | F | - | - | - | - | 13,28 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Octanoico | 13,67 | F | - | - | - | - | 13,67 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Octanoico | 13,26 | F | - | - | - | - | 13,26 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Octanoico | 22,87 | MF | 26,92 | F | - | - | 26,92 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Octanoico | 22,63 | MF | 25,62 | F | - | - | 25,60 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Octanoico | 22,29 | MF | 22,64 | F | 23,06 | D | 22,85 |
| | 22,29 | MF | 23,06 | F | 23,36 | D | |
| 90% Hexilamina - 10% A. Octanoico | 22,63 | MF | 22,76 | F | - | - | 22,76 |
| | 27,07 | M | 26,76 | MF | - | - | 26,76 |

TABLA XXII

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO NONANOICO

| COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(\text{ool})$ en Å | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|----|-----------------|----|-----------------------|
| | $d(\text{ool})$ | I | $d(\text{ool})$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Nonanoico | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Nonanoico | 14,47 | F | - | - | 14,47 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Nonanoico | 13,58 | F | - | - | 13,58 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Nonanoico | 13,71 | F | - | - | 13,71 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Nonanoico | 13,50 | F | - | - | 13,50 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Nonanoico | 29,42 | M | 28,94 | MF | 28,94 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Nonanoico | 27,93 | MF | 27,34 | M | 27,34 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Nonanoico | 22,90 | F | 23,24 | M | 23,07 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Nonanoico | 21,74 | MF | 23,54 | M | 23,54 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Nonanoico | 27,07 | MF | 27,59 | M | 27,59 |
| | 22,07 | MF | 22,39 | M | 22,39 |

TABLA XXIII
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO DECANOICO

| COMPOSICION DE LA MUESTRA | ESPACIADOS d(hol) en Å | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|----------|----------------|--------|----------------|--------|-----------------------|
| | d(hol) | I | d(hol) | I | d(hol) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Decanoico | 13,58 | F | - | - | - | - | 13,58 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Decanoico | 13,58 | MF | - | - | - | - | 13,58 |
| 20% Hexilamina - 80% A. Decanoico | 13,58 | MF | - | - | - | - | 13,58 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Decanoico | 13,50 | MF | - | - | - | - | 13,50 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Decanoico | 13,58 | MF | - | - | - | - | 13,58 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Decanoico | 26,75 | MF | 27,76 | F | 27,90 | D | 27,76 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Decanoico | 24,12 24,79 | MF MF | 26,76 24,18 | F F | 22,86 - | D - | 26,76 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Decanoico | 21,53 30,43 | MF F | 23,54 23,06 | F F | 22,86 - | D - | 23,30 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Decanoico | 22,63 22,63 | MF MF | 23,36 22,64 | F F | 23,34 22,94 | M D | 23,36 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Decanoico | 22,63 26,75 | MF MF | 22,76 26,92 | F F | 23,67 27,43 | D D | 22,76 26,92 |

TABLA XXIV

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS DE HEXILAMINA - ACIDO UNDECANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|----|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(ool) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Hexilamina - 100% A. Undecanoico | 13,28 | F | - | - | 13,28 |
| 10% Hexilamina - 90% A. Undecanoico | 13,28 | F | - | - | 13,28 |
| 30% Hexilamina - 70% A. Undecanoico | 13,28 | D | - | - | 13,28 |
| 40% Hexilamina - 60% A. Undecanoico | 31,98 | D | 26,76 | F | 29,37 |
| 50% Hexilamina - 50% A. Undecanoico | M. Débil | - | 26,20 | F | 26,20 |
| 60% Hexilamina - 40% A. Undecanoico | 21,74 | MF | 23,54 | F | 23,54 |
| 70% Hexilamina - 30% A. Undecanoico | 26,27 | M | 24,18 | F | 24,18 |
| 80% Hexilamina - 20% A. Undecanoico | 22,63 | MF | 20,92 | M | 21,77 |
| 90% Hexilamina - 10% A. Undecanoico | 22,87 | F | 23,24 | M | 23,24 |

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON MEZCLAS HEXILAMINA - ACIDO DODECANOICO

98

TABLA XXVI

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS OCTILAMINA - DECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(ool)$ en Å | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|----|----------|---|----------|---|-----------------------|
| | $d(ool)$ | I | $d(oo2)$ | I | $d(oo3)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Octilamina - 100% Decanol: | 13,85 | F | - | - | - | - | 13,85 |
| 10% Octilamina - 90% Decanol | 13,92 | F | - | - | - | - | 13,92 |
| 20% Octilamina - 80% Decanol | 14,01 | F | - | - | - | - | 14,01 |
| 30% Octilamina - 70% Decanol | 14,19 | F | - | - | - | - | 14,19 |
| 40% Octilamina - 60% Decanol | 14,12 | F | - | - | - | - | 14,12 |
| 50% Octilamina - 50% Decanol | 36,77 | MF | 30,81 | F | 31,18 | M | 31,00 |
| 60% Octilamina - 40% Decanol | 32,33 | F | 30,81 | M | 30,81 | M | 30,81 |
| 70% Octilamina - 30% Decanol | 33,53 | MF | 30,24 | F | 31,18 | M | 30,71 |
| 80% Octilamina - 20% Decanol | 32,33 | MF | 30,44 | F | 31,74 | M | 31,09 |
| 90% Octilamina - 10% Decanol | 32,33 | F | 30,44 | F | 31,18 | M | 30,81 |
| 100% Octilamina - 0% Decanol | 29,42 | F | 30,55 | M | 30,81 | D | 30,68 |

TABLA XXVII
ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS OCTILAMINA - UNDECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS $d(00l)$ en Å | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|----|----------|---|----------|----|-----------------------|
| | $d(001)$ | I | $d(002)$ | I | $d(003)$ | I | Valores Seleccionados |
| 0% Octilamina - 100% Undecanol | 13,69 | MF | - | - | - | - | 13,69 |
| 10% Octilamina - 90% Undecanol | 13,79 | MF | - | - | - | - | 13,79 |
| 20% Octilamina - 80% Undecanol | 13,69 | MF | - | - | - | - | 13,69 |
| 30% Octilamina - 70% Undecanol | 13,90 | MF | - | - | - | - | 13,90 |
| 40% Octilamina - 60% Undecanol | 13,90 | MF | - | - | - | - | 13,90 |
| 50% Octilamina - 50% Undecanol | 35,30 | MF | 28,05 | F | 30,29 | MD | 29,17 |
| 60% Octilamina - 40% Undecanol | 31,10 | MF | 28,05 | F | 30,29 | MD | 30,08 |
| 70% Octilamina - 30% Undecanol | 31,10 | MF | 29,43 | F | 30,29 | MD | 30,29 |
| 80% Octilamina - 20% Undecanol | 31,10 | MF | 29,43 | F | 30,29 | MD | 30,27 |
| 90% Octilamina - 10% Undecanol | 31,10 | MF | 29,43 | F | 30,29 | MD | 30,27 |
| 100% Octilamina - 0% Undecanol | 29,42 | MF | 30,55 | F | 30,81 | MD | 30,26 |

TABLA XXVIII

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS BUTILAMINA - TETRADECANOL

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|----|--------|---|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | Valores Seleccionados |
| 0% Butilamina -100% Tetradecanol | 13,08 | F | - | - | 13,08 |
| 10% Butilamina - 90% Tetradecanol | 13,08 | MF | - | - | 13,08 |
| 20% Butilamina - 80% Tetradecanol | 13,08 | MF | - | - | 13,08 |
| 30% Butilamina - 70% Tetradecanol | 13,08 | MF | - | - | 13,08 |
| 40% Butilamina - 60% Tetradecanol | 14,19 | MF | - | - | 14,19 |
| 50% Butilamina - 50% Tetradecanol | 13,58 | MF | - | - | 13,58 |
| 60% Butilamina - 40% Tetradecanol | 16,50 | MF | - | - | 16,50 |
| 70% Butilamina - 30% Tetradecanol | 24,86 | MF | 25,23 | F | 25,23 |
| 80% Butilamina - 20% Tetradecanol | 23,54 | F | 24,19 | F | 24,19 |
| 90% Butilamina - 10% Tetradecanol | 23,54 | MF | 24,19 | F | 24,19 |
| 100% Butilamina - 0% Tetradecanol | 21,21 | MF | 24,21 | - | 24,21 |

TABLA XXIX

ESPACIADOS DE LOS DIAGRAMAS DE LOS COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA
CON LAS MEZCLAS BUTILAMINA - ACIDO OCTANOICO

| COMPOSICION DE LA MEZCLA | ESPACIADOS d(ool) en Å | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|---|--------|----|-----------------------|
| | d(ool) | I | d(oo2) | I | Valores Seleccionados |
| 10% Butilamina - 90% A. Octanoico | 13,93 | F | - | - | 13,93 |
| 20% Butilamina - 80% A. Octanoico | 13,93 | - | - | - | 13,93 |
| 30% Butilamina - 70% A. Octanoico | 13,75 | F | - | - | 13,75 |
| 40% Butilamina - 60% A. Octanoico | 14,35 | F | - | - | 14,35 |
| 50% Butilamina - 50% A. Octanoico | 24,36 | F | 26,80 | F | 26,80 |
| 60% Butilamina - 40% A. Octanoico | 22,94 | M | 21,39 | MF | 21,39 |
| 70% Butilamina - 30% A. Octanoico | 22,63 | M | 25,96 | F | 25,96 |
| 80% Butilamina - 20% A. Octanoico | 21,71 | M | 25,96 | MF | 25,96 |
| 90% Butilamina - 10% A. Octanoico | 25,00 | M | 25,16 | F | 25,16 |
| 100% Butilamina - 0% A. Octanoico | 21,21 | M | 24,21 | F | 24,21 |

III.2.- CALCULO DE LA SUPERFICIE INTERLAMINAR OCUPADA POR LAS MOLECULAS ORGANICAS UTILIZADAS EN LAS MEZCLAS.

Es interesante conocer, para comparar, las superficies ocupadas por cada una de las moléculas utilizadas, con respecto a los espacios entre los huecos hexagonales y con relación a la distribución de cargas de los silicatos en la superficie interlaminar. Este dato, se obtiene a partir del peso molecular y de la densidad de la sustancia en fase líquida, mediante la aplicación de la fórmula:

$$s = 4.0866 \left(\frac{M}{4. \sqrt{2} N d_L} \right)^{2/3} \quad (93)$$

en la que s = superficie cubierta por la molécula

M = peso molecular de la sustancia orgánica

N = número de Avogrado

d_L = Densidad de la parte líquida a la temperatura de la experiencia.

De este modo se obtienen los valores que figuran en la tabla XXX en la que se dan también las densidades y los pesos moleculares respectivos.

TABLA XXX

Superficie ocupada por cada una de las moléculas orgánicas.

| Sustancia orgánica | Peso molecular | Densidad (20°) | Superficie (Å ²) |
|--------------------|----------------|----------------|------------------------------|
| Butilamina | 73,14 | 0,763 | 15,12 |
| Hexilamina | 101,19 | 0,763 | 18,31 |
| Octilamina | 129,23 | 0,779 | 21,34 |
| Octanol | 130,23 | 0,829 | 20,61 |
| Nonanol | 144,26 | 0,827 | 22,05 |
| Decanol | 158,26 | 0,830 | 23,40 |
| Undecanol | 172,30 | 0,822 | 24,94 |
| Dodecanol | 186,34 | 0,831 | 26,09 |
| Acido octanoico | 144,22 | 0,910 | 20,67 |
| Acido nonanoico | 158,24 | 0,904 | 22,12 |

III.3.- DATOS NUMERICOS UTILIZADOS PARA EL CALCULO DE LA LONGITUD DE LAS CADENAS MOLECULARES.

Tabla XXXI

| Enlace | Distancia a el enlace |
|---------|-----------------------|
| C-C | 1.54 Å |
| C-H | 1.08 Å |
| C-N | 1.51 Å |
| C-O | 1.43 Å |
| O-H...O | 2.66 Å |

| | |
|--|----------|
| Angulo de enlace C-C-C | 109° 28' |
| Radio del hidrógeno (r_H) | 1.20 Å |
| Proyección del enlace C-C | 1.26 Å |
| Proyección del enlace C-C-C | 2.54 Å |
| Espacio ocupado por el grupo OH . | 1.4 Å |
| Espacio ocupado por el grupo CH ₃ | 2.08 Å |

LONGITUD EN Å DE LAS MOLECULAS ORGANICAS UTILIZADAS CALCULADAS A PARTIR DE LOS DATOS DE LA TABLA XXXI .

| | |
|--------------|---------|
| BUTILAMINA | 6,60 Å |
| HEXILAMINA | 11,11 Å |
| OCTILAMINA | 12,36 Å |
| OCTANOL | 13,52 Å |
| NONANOL | 14,78 Å |
| DECANOL | 16,04 Å |
| UNDECANOL | 17,29 Å |
| DODECANOL | 18,55 Å |
| TETRADECANOL | 21,06 Å |

IV. D I S C U S I O N

IV.- DISCUSION

A la luz de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta las diversas conclusiones de tipo teórico sobre las disposiciones de las moléculas de las aminas y los alcoholes, principalmente, se pretende en este apartado, dar una explicación sobre la posible colocación de las moléculas que componen las mezclas estudiadas dentro del espacio interlaminar. Con ésto, desde luego, no se pretende llegar a una conclusión única, sino determinar las soluciones más probables a las que se ajusten los hechos experimentales que por otra parte, pueden ser el resultado de dos o más medios distintos de comportarse las moléculas.

IV.1.- ANGULO DE INCLINACION DE LAS CADENAS ALQUILICAS EN LA SUPERFICIE INTERLAMINAR DE LA VERMICULITA DE BENI-BUXERA.

El espaciado obtenido experimentalmente, para cada punto de las mezclas estudiadas en este capítulo, nos sirve junto con el conocimiento teórico del espacio ocupado por las moléculas, así como de su longitud, para tratar de establecer las posibles posiciones de éstas en el espacio interlaminar. Las posiciones de las cadenas, pueden ser variadas y por otra parte, sus átomos pueden adoptar numerosas posiciones efectuando diferentes giros de sus enlaces bastantes fáciles de llevar a cabo; esta situación, tiene como consecuencia, la posibilidad de que la molécula, ocupe

un espacio menor que si las moléculas estuvieran extendidas y hace posible la consideración de diferentes posiciones en las cadenas de las moléculas.

En primer lugar, para explicar los datos experimentales, hemos adoptado un modelo ideal, a saber, una cadena de alcohol enfrentada con las moléculas de amina con las cadenas alquílicas una a continuación de otra; estando la molécula de alcohol soportada lateralmente por sendas moléculas de amina. Este modelo, presenta además, el mayor empaquetamiento (fig. 7), esta situación, la consideramos como la hipótesis 1. No obstante, tampoco se puede descartar otras situaciones intermedias que tiene como caso ideal límite, la posición de dos cadenas de alcohol o de ácido, según la mezcla de qué se trate, enfrentadas entre sí igual que las de amina, según se indica en la figura 9, esta consideración en la distribución de las cadenas, la vamos a considerar como la hipótesis 2.

A partir de estos modelos propuestos y teniendo en cuenta los datos de espaciado interlaminar obtenidos para cada punto de la mezcla, especialmente los puntos con un mayor valor del espaciado, se puede calcular los ángulos de inclinación de estas cadenas con respecto a la capa del silicato.

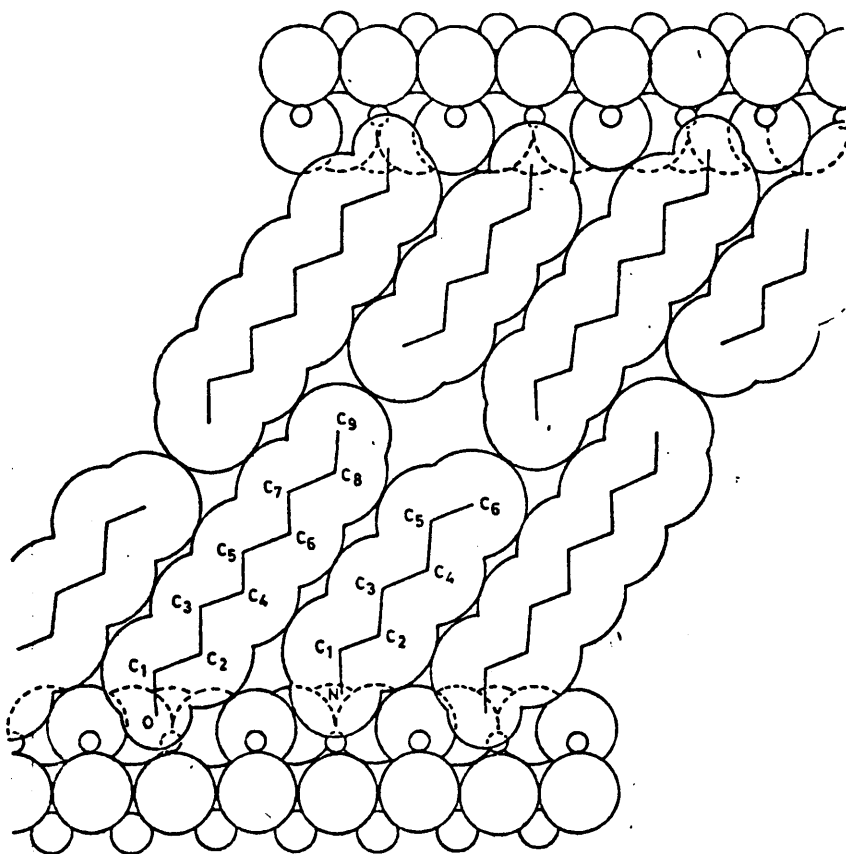


Fig. 7 - Disposición de las moléculas del sistema hexilamina-nonitolalcohol en la vermiculita Beni - Buxera

El cálculo se puede realizar, teniendo en cuenta la comparación entre el valor teórico de la longitud de las cadenas alquílicas y el espacio que ocupan, obtenido a partir de los datos experimentales.

No obstante, tenemos que tener en cuenta que si bien estos modelos propuestos parecen los más probables, desde el punto de vista de la colocación de las cadenas, sobre todo modelo de la figura 7, que presenta el empaquetamiento más compacto, no se pueden descartar completamente otras posibilidades, ya que el proceso total es sumamente complicado. Estos modelos que nosotros hemos considerado, están dentro de las observaciones hechas por numerosos autores, en estudio con iones alquilamonio, entre ellos, se puede citar a Walker (52), Johns (51) y Weiss (48) cuyos trabajos ya han sido mencionados en diversas partes de esta tesis. Los modelos propuestos, se han dibujado tomando como referencia la molécula de hexilamina - nonanol, pero en general, se pueden aplicar para el resto de las moléculas de las distintas mezclas y los cálculos realizados para los diferentes casos, se encuentran en tablas sucesivas (XXXII a XLIV).

En la mezcla hexilamina-nonanol, tenemos los máximos valores obtenidos experimentalmente para el espaciado basal, corresponden a los puntos de contenido de amina del 30 y 40%, con los valores de 30,70 Å y 30,44 Å respectiva-

TABLA XXXII. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vermiculita Hexilamina-Octanol.

| Punto con porcen- taje amina de: | Espaciado experimen- tal en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 29,43 | 20,03 | 66°46' | 53°49' |
| 20% | 29,43 | 20,03 | 66°46' | 53°49' |
| 30% | 27,76 | 18,36 | 57°22' | 49°19' |
| 40% | 27,76 | 18,36 | 57°22' | 49°19' |
| 50% | 27,17 | 17,77 | 54°38' | 47°16' |
| 60% | 27,17 | 17,77 | 54°38' | 47°16' |
| 70% | 27,17 | 17,77 | 54°38' | 47°16' |
| 80% | 27,17 | 17,77 | 54°38' | 47°16' |
| 90% | 27,17 | 17,77 | 54°38' | 47°16' |

TABLA XXXIII. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas
para el sistema Vermiculita Hexilamina-Monanol.

| Punto con porcen- taje amina de: | Espaciado experi- mental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 29,92 | 20,52 | 62°42' | 50° 8' |
| 20% | 29,92 | 20,52 | 62°42' | 50° 6' |
| 30% | 30,70 | 21,30 | 68°21' | 52°50' |
| 40% | 30,44 | 21,04 | 65°41' | 51°55' |
| 50% | 28,95 | 19,55 | 57°51' | 46°60' |
| 60% | 28,24 | 18,84 | 57°48' | 46°58' |
| 70% | 28,25 | 18,85 | 54°41' | 44°51' |
| 80% | 29,43 | 20,03 | 60°10' | 48°32' |
| 90% | 26,76 | 17,36 | 47°53' | 40°30' |

TABLA XXXIV. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas
para el sistema Vermiculita Hexilamina-Decanol.

| Punto con porcen- taje amina de | Espaciado experimen- tal en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|------------------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 31,71 | 22,31 | 66°33' | 49°42' |
| 20% | 31,71 | 22,31 | 66°33' | 49°42' |
| 30% | 31,71 | 22,31 | 66°33' | 49°42' |
| 40% | 28,48 | 19,08 | 52° 8' | 40°43' |
| 50% | 26,34 | 17,03 | 44° 9' | 35°23' |
| 60% | 26,34 | 17,03 | 44° 9' | 35°23' |
| 70% | 26,34 | 17,03 | 44° 9' | 35°23' |
| 80% | 26,69 | 17,29 | 45°19' | 36°14' |
| 90% | 26,36 | 16,96 | 44°13' | 33°26' |

TABLA XXXV. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vermiculita Hexilarina - Undecanol.

| Punto con porcentaje amina de | Espaciado experimental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 31,54 | 22,14 | 57° 6' | 44° 13' |
| 20% | 31,88 | 22,48 | 61° 32' | 45° 5' |
| 30% | 31,50 | 22,18 | 59° 49' | 44° 7' |
| 40% | 31,15 | 21,75 | 58° 16' | 43° 15' |
| 50% | 27,16 | 17,76 | 44° 0' | 34° 0' |
| 60% | 27,60 | 18,20 | 45° 23' | 34° 58' |
| 70% | 27,59 | 18,19 | 45° 41' | 34° 57' |
| 80% | 27,38 | 17,98 | 44° 41' | 34° 29' |
| 90% | 29,14 | 19,74 | 50° 31' | 38° 26' |

TABLA XXXVI. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vermiculita Hexilamina-Dodecanol.

| Punto de porcentaje amina de: | Espaciado experimental en Å | Δ | Ángulo calculado con: | |
|-------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 30% | 32,11 | 22,71 | 57°50' | 41°30' |
| 40% | 32,11 | 22,71 | 57°50' | 41°30' |
| 50% | 30,44 | 21,04 | 51°39' | 37°52' |
| 60% | 29,93 | 20,53 | 49°56' | 36°48' |
| 70% | 29,93 | 20,53 | 49°56' | 36°48' |
| 80% | 29,93 | 20,53 | 49°56' | 36°48' |
| 90% | 28,03 | 18,63 | 43°38' | 43°38' |

mente. Este valor se puede considerar como la suma del espaciado correspondiente al sustrato, en este caso, vermiculita, a la que corresponde $9,4 \text{ \AA}$ (94) y el ocupado por moléculas, que de una u otra manera, se encuentran en el espacio interlaminar. Por tanto, si de los espaciados obtenidos experimentalmente, restamos el valor correspondiente al sustrato, tenemos el aumento de espaciado (Δ) que sólo se puede atribuir a la presencia de las cadenas moleculares en dicho espacio interlaminar del silicato; estos valores, son de $21,3 \text{ \AA}$ y $21,04 \text{ \AA}$ respectivamente.

Ahora bien, si consideramos el valor teórico de la longitud de las cadenas alquílicas que intervienen en la formación de las bicapas de moléculas en las que la cadena de la amina está enfrentada con la del alcohol (fig 7) en este caso, la hexilamina ($11,11 \text{ \AA}$), más el del nonanol ($14,78 \text{ \AA}$); tenemos la longitud teórica calculada a partir de los datos numéricos anteriormente reseñados (tabla XXXI) siendo su valor de $25,89 \text{ \AA}$. Si a esta cantidad le restamos $2,83 \text{ \AA}$ (95), que corresponde a la parte de la cadena alquílica que se introduce en la superficie del silicato ($\text{N-H}\dots\text{O}$), tenemos el espaciado teórico que ocuparían las cadenas de la amina (hexilamina) y alcohol (nonanol) cuando se disponen una a continuación de otra formando una bicapa de moléculas en el espacio interlaminar. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, podemos calcular el ángulo para el cual, el conjunto de las dos cadenas, da un

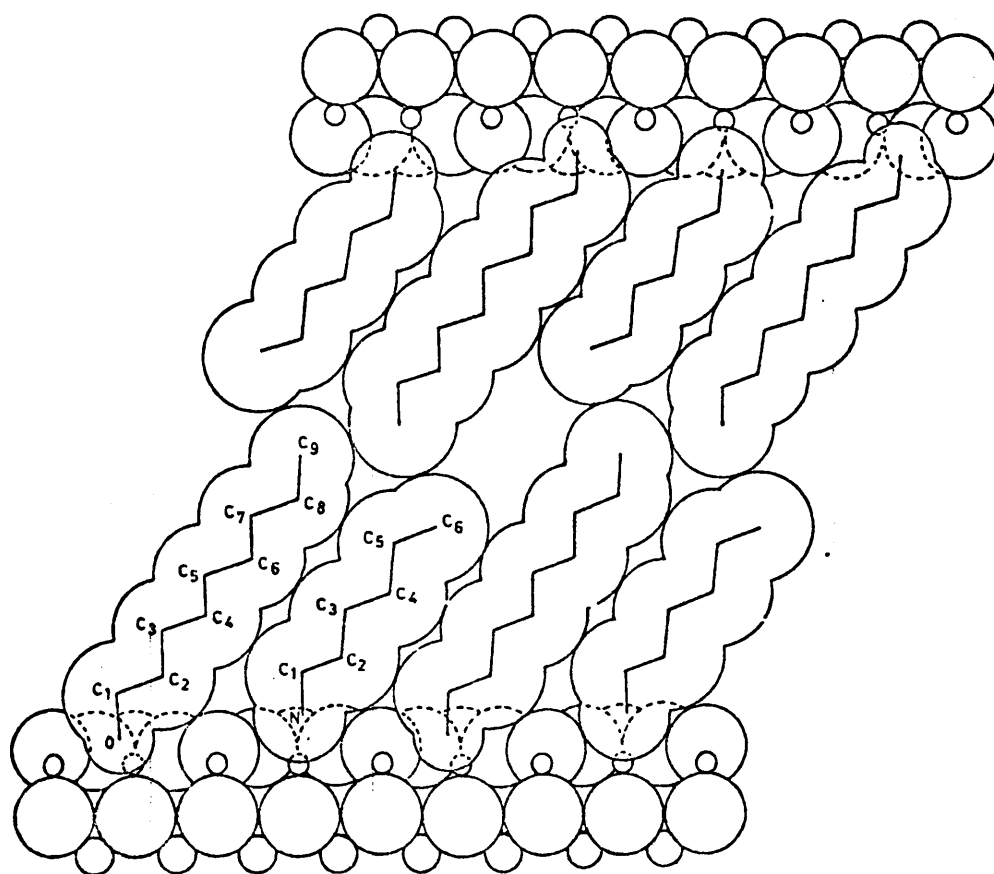


Fig. 8 - Disposición de las moléculas del sistema hexilamina-ponanol en la Vermiculita de Beni-Buxera.

espaciado teórico de 23,09 Å, al que corresponde un espaciado experimental de 21,3 Å. Entonces, tenemos que el $\sin \alpha = 21,3/23,09$, que corresponde a un valor del ángulo de $68^{\circ}21'$. Este valor está de acuerdo con el orden de valores encontrados por otros autores (59) para los compuestos alquilamonio.

Si ahora consideramos el otro valor de alto espaciado, o sea, el de 30,44 Å, obtenemos un ángulo de inclinación de $65^{\circ}41'$.

Un cálculo similar se ha efectuado para todos los valores que corresponden a cada punto de diferente contenido de amina para este sistema de hexilamina-nonano1 y que se encuentran en la tabla XXXIII.

Esta situación ideal que acabamos de considerar, y que se encuentra en la figura 7, no excluye la posibilidad de otras situaciones similares en las que hay un desplazamiento de las cadenas según se ve en la figura 8, en la que se puede apreciar que el empaquetamiento es menos compacto que en la primera situación considerada, pero que, por otra parte, no supone un aumento de espaciado apreciable respecto a la primera posibilidad.

Como caso límite de colocación de las cadenas alifáticas, una con respecto a la otra, tenemos el sistema en que la amina está enfrentada con otra cadena de amina

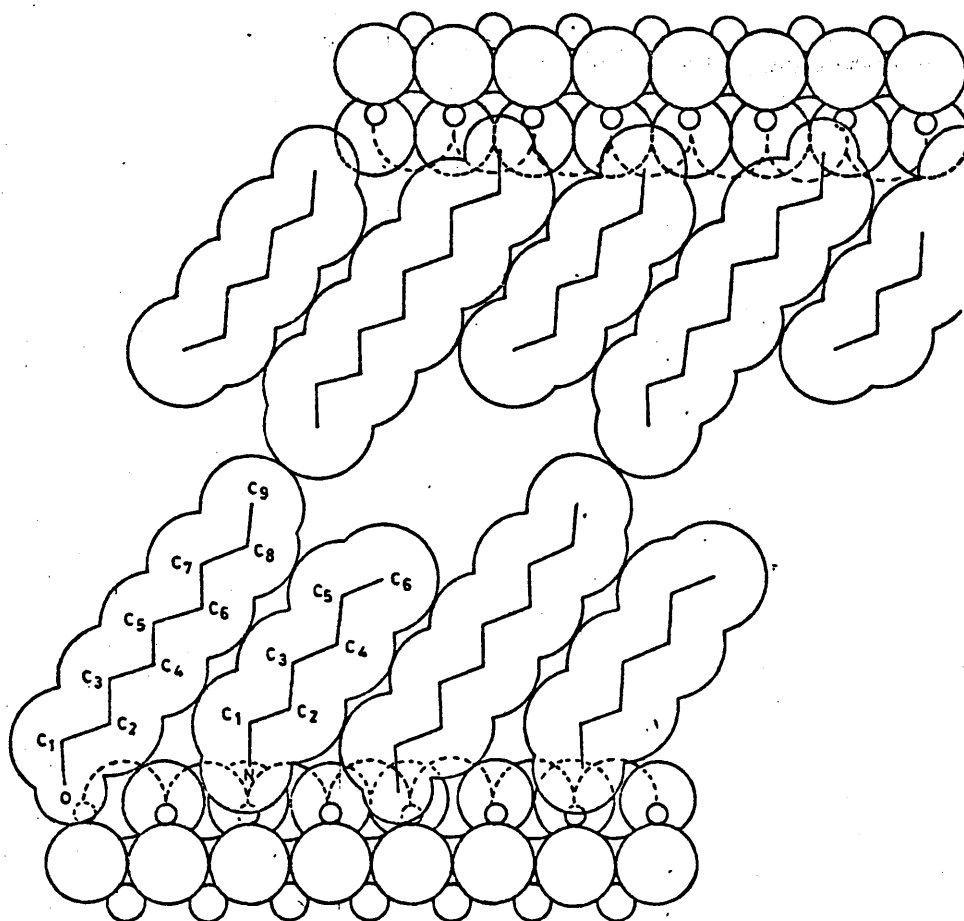


Fig. 9 - Disposición de las moléculas del sistema hexilamina-nonanol en la Vermiculita de Beni-Buxera.

las del alcohol también lo están entre sí y alternando en su colocación con las de amina, según se ve en la figura 9.

Si suponemos esta disposición para el sistema -- vermiculita hexilamina-nonanol, realizamos los siguientes cálculos:

La longitud teórica de la molécula de nonanol es de $14,78 \text{ \AA}$, si tenemos en cuenta que consideramos la formación de una bicapa de moléculas de alcohol, que por ser más larga que la de amina son las que más influencia tienen en el espaciado y por tanto en los cálculos, la longitud teórica total, es de $14,78 + 14,78 = 29,56 \text{ \AA}$. Si a esta cantidad le restamos el valor de $2,83 \text{ \AA}$ (valor de la parte de la cadena que penetra en los huecos hexagonales de la superficie del silicato (95), se puede decir que la longitud efectiva de estas cadenas es de $26,73 \text{ \AA}$. Por otra parte, si consideramos el valor experimental máximo correspondiente al sistema, tenemos que, para el punto, cuyo valor del espaciado es de $30,70 \text{ \AA}$, si restamos $9,4 \text{ \AA}$ que es valor del espesor del sustrato (94) tenemos una diferencia de $21,30 \text{ \AA}$ que corresponde a la parte de espaciado experimental atribuible a las cadenas que se introducen en el espacio interlaminar. Entonces se trata de ver de una manera parecida a como hemos hecho en el caso de la hipótesis anterior, qué ángulo corresponde a las cadenas que tienen una longitud teórica de $26,73 \text{ \AA}$, para que les corresponda un espaciado ex-

perimental de 21,30 Å. Si calculamos el $\sin \alpha = 21,30/26,73$ que corresponde a un ángulo de $52^{\circ}50'$. Según Walker (52), este valor del ángulo, se puede explicar teniendo en cuenta, que las cadenas de la amina, son las que actúan de soporte a las del alcohol y adoptan una posición trans-trans (fig. 16), esta posición tiene la peculiaridad de que el eje de la cadena forma con el plano de la capa del silicato, un ángulo de alrededor de 55° y los enlaces C-C, se mantienen en una posición que está favorecida energeticamente (52) con respecto a las otras dos posiciones que se indican en la fig. 16, siendo su proyección sobre la superficie del silicato de 19 Å^2 . Estas mismas consideraciones se tienen en cuenta para los cálculos a realizar en los demás puntos de la gráfica. Los valores obtenidos con esta hipótesis y con un valor de 55° , pueden ser debidos a que la cadena del alcohol obligue a la parte extrema de la cadena de la amina a flexionarse. Para el cálculo de los puntos en los diferentes sistemas de esta serie de mezclas, se tienen en cuenta las mismas consideraciones.

Las variaciones en el valor de los ángulos obtenidos para las series de vermiculita con las mezclas formadas por la hexilamina con el octanol, nonanol y decanol, respectivamente a pequeñas variaciones en la disposición de la parte final de las cadenas de las moléculas (fig. 14). En las mezclas de hexilamina con un decanol y dodecanol, respectivamente, el valor del ángulo obtenido decrece, cosa -

que podemos explicar teniendo en cuenta que para las cadenas de cierta longitud, pueden adoptar posiciones que ocupen menos espacio (ésto se consigue considerando el giro de un determinado número de enlaces carbonados de la parte final de la cadena, según se aprecia en las figs. 13, 14 y 15) y es posible mantener el ángulo de inclinación de las cadenas, haciendo variar la disposición de la parte final de éstas. Esto, como ya hemos dicho, se puede apreciar en las figuras antes mencionadas y en ellas, puede considerarse varias posibilidades. Una de ellas, es que algún átomo de carbono, además del grupo funcional se puede apoyar en la capa del silicato, con lo que se reduce la longitud efectiva de la cadena (fig. 11, 12 y 13), fotografías de los modelos a escala correspondiendo 2 cm. a 1 Å. Otra posibilidad de disminuir la longitud de la molécula, es tomar una posición curvada sobre el sustrato, con lo que por otra parte, no se aumenta mucho el área ocupada por la superficie de la molécula. En las figuras 14 y 15, se aprecia como hasta tres átomos de carbono pueden entrar en contacto con el sustrato y la parte inmediata de la molécula al silicato, tiene una configuración casi circular, manteniéndose erguida el resto de la cadena parafínica de la molécula perpendicular a la superficie del silicato, también distorsionada, con lo que todavía ocupa menos espacio, sin necesidad de que se rompan los enlaces.

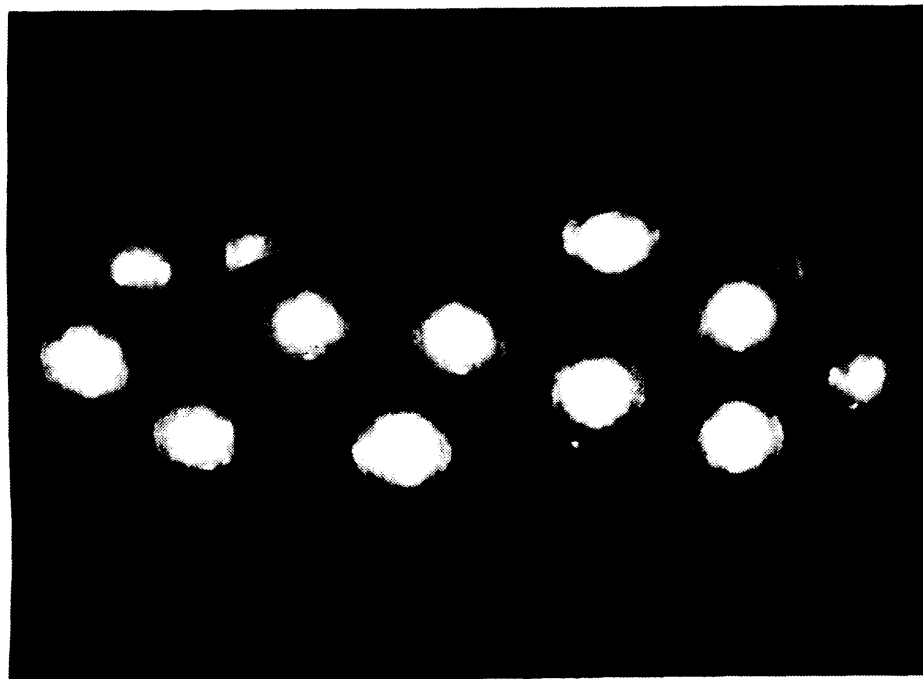


Fig. 10 Molécula de decanol no distorsionada.

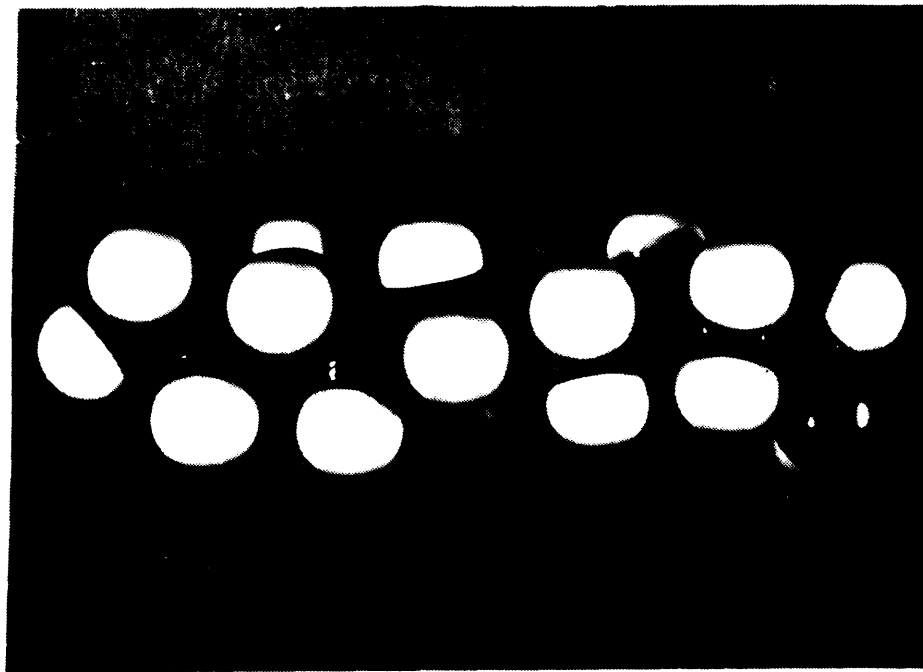


Fig. 11 Molécula de decanol en la que se aprecia la orientación de la cadena parafínica, cuando un átomo de carbono está en contacto con la capa del silicato.

En cuanto a las cadenas de alcoholes y ácido en las mezclas con la hexilamina (y también es válido todo lo que se está diciendo para el caso de las mezclas en las que interviene la octilamina en lugar de la hexilamina), utilizando como sustrato la montmorillonita, podemos ver en la fig. 31 el modelo propuesto siguiendo un esquema sugerido por Walker (52), para una doble capa de amina en la que puede haber amina libre entre las cadenas. En nuestro caso, pueden tener la posibilidad de colocarse en estos huecos las cadenas de alcoholes o ácidos, sin producir un apreciable aumento del valor del espaciado.

También se ha detectado para el caso de la vermiculita de Young River (112), que la variación de la longitud de las cadenas cuando por la interacción a lo largo de ellas con otras próximas por contacto de Van der Waals no hace fácil la flexión de los enlaces, el enlace final C-C, efectúa una rotación acoplándose ocupando el hueco que le dejan la parte final de las cadenas del extremo opuesto.

La manera de estar unidas las cadenas de moléculas a la superficie del silicato, puede suponerse que se realiza debido a la existencia de enlaces de hidrógeno, formados por los grupos polares de los compuestos orgánicos y los átomos de oxígeno del silicato. Esta posibilidad da como

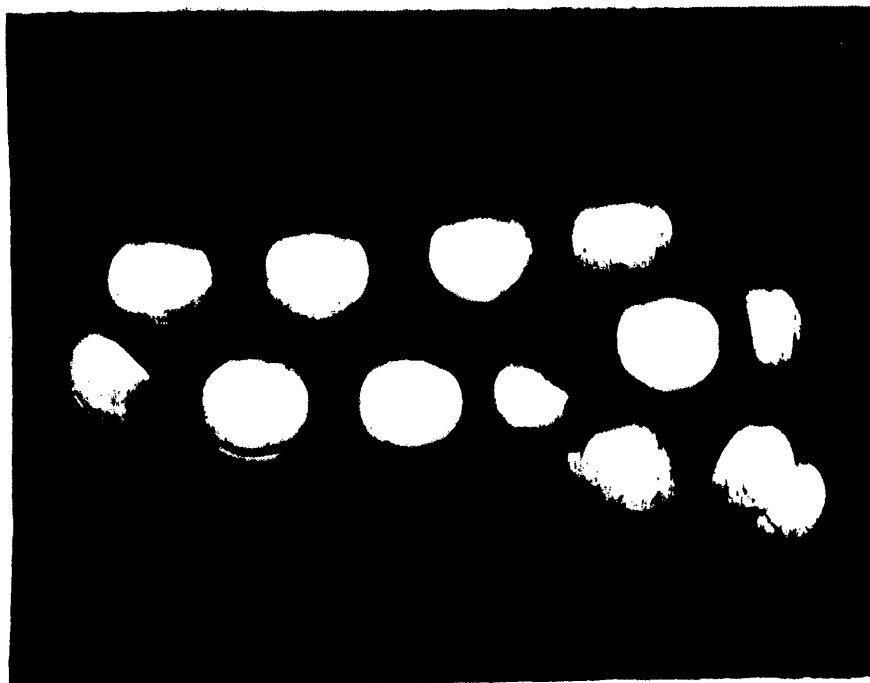


Fig. 12 Disposici3n de la mol3cula de decanol cuando dos 3tomos de carbono de la cadena est3n en contacto con la superficie del silicato

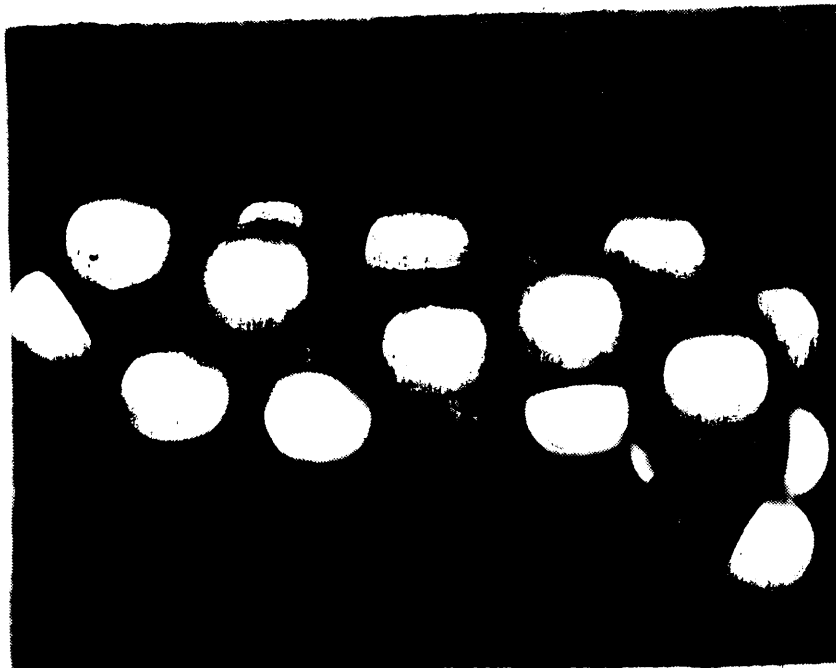


Fig. 13 Disposici3n de la mol3cula de decanol cuando tres 3tomos de la cadena est3n en contacto con la superficie del silicato.

resultado, la consideración de la orientación de las cadenas alquílicas respecto a la superficie del silicato formando un ángulo de 65° (59), y que está de acuerdo con los valores de los ángulos obtenidos, suponiendo una bica pa de amina y alcohol, como se indica en la figura 7.

Si observamos las tablas XXXII, XXXIII y XXXIV, - en las que figuran los valores calculados a partir de la hipótesis 1, se ve que los valores obtenidos, para los cuatro puntos de mayor valor en el espaciado, son de este orden. Utilizando como sustrato la vermiculita de Beni-Buxera se cumple, lo dicho anteriormente, para las mezclas en que interviene la hexilamina con el octanol, nonanol y decanol y también para los sistemas formados para la octilamina-decanol y octilaminaundecanol (tablas XLII y XLIII). En el caso de las mezclas de hexilamina con los ácidos octanoico, nonanoico y decanoico, también se tienen dicho orden de valores.

Volvemos a insistir, que estos valores están de acuerdo con el papel que juegan los enlaces de hidrógeno en las orientaciones y formación de los complejos de alquilamonio con la vermiculita (113) y que además, está relacionado con la orientación de los enlaces C-N de las cadenas que se consideran perpendiculares (51) a la superficie interlaminar del silicato. Este punto de comparación es muy importante, ya que la entrada de las cadenas de ami-

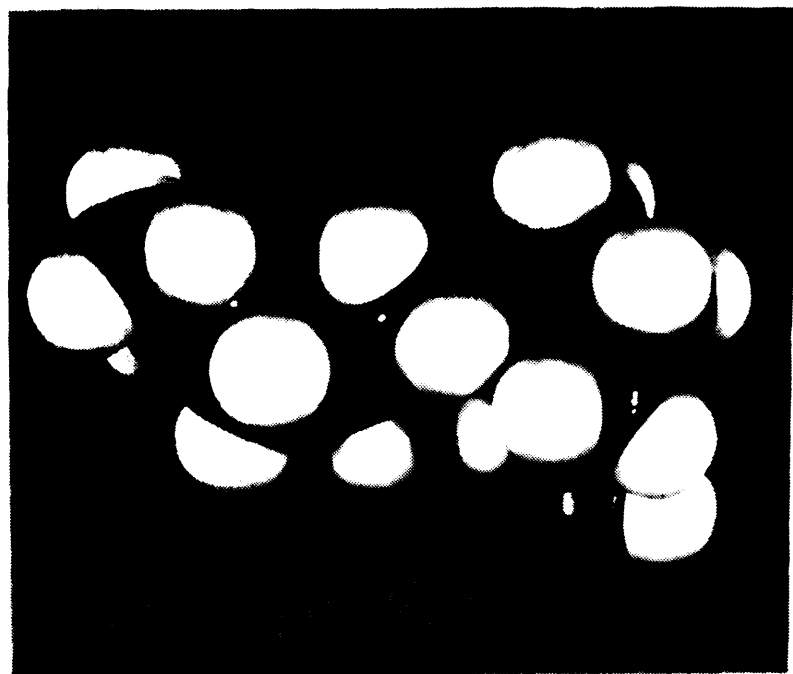


Fig. 14 Disposicion de la molécula de decanol con los átomos de carbono en **contacto** con la capa del silicato y la parte terminal de la cadena distorsionada.

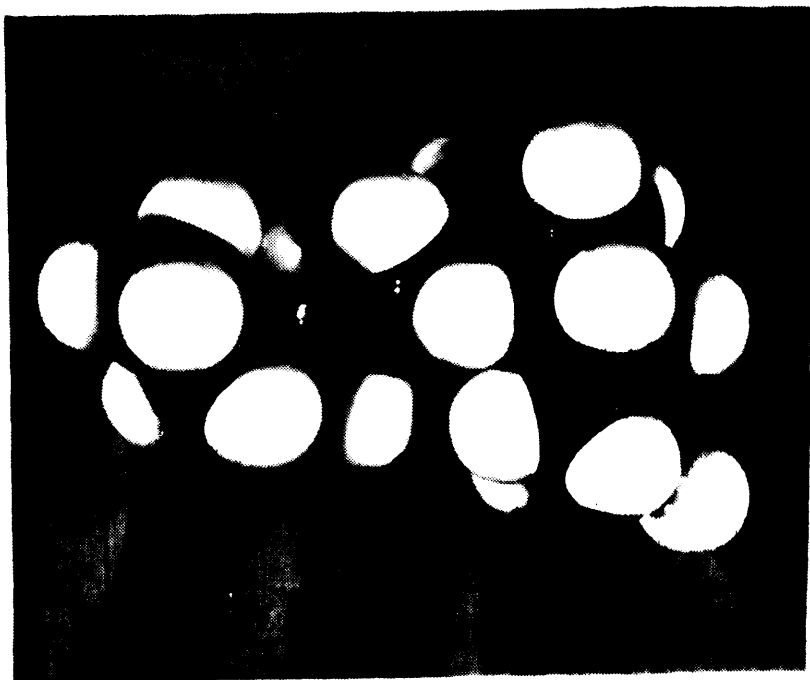


Fig. 15 Disposición de la molécula de decanol con la cadena carbonada muy distorsionada, lo que le da una forma circular.

TABLA XXXVII. Espaciado d(ool) y ángulo de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vermiculita Hexilamina-Acido Octanoico.

| Punto de porcentaje de amina de | Espaciado experimental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|---------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 30% | 29,45 | 20,03 | 48°28' | 60° 7' |
| 40% | 29,43 | 20,03 | 48°28' | 60° 7' |
| 50% | 26,76 | 17,36 | 40°30' | 47°53' |
| 60% | 26,76 | 17,36 | 40°30' | 47°53' |
| 70% | 26,36 | 16,96 | 33°26' | 44°13' |
| 80% | 26,36 | 16,96 | 33°26' | 44°13' |
| 90% | 26,36 | 16,96 | 33°26' | 44°13' |

TABLA XXXVIII. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas
para el sistema Vermiculita Hexilamina-Acido Nonanoico.

| Punto con porcen- taje de amina de: | Espaciado experi- mental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|--|----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 30% | 29,42 | 20,02 | 60° 7' | 48°28' |
| 40% | 29,42 | 20,02 | 60° 7' | 48°28' |
| 50% | 28,48 | 19,08 | 55°43' | 45°29' |
| 60% | 28,48 | 19,08 | 55°43' | 45°29' |
| 70% | 27,58 | 18,18 | 51°56' | 42°47' |
| 80% | 27,58 | 18,18 | 51°56' | 42°47' |
| 90% | 28,48 | 19,08 | 55°43' | 45°29' |

TABLA XXXIX. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vermiculita Hexilamina-Acido Decanoico.

| Punto de porcentaje amina de: | Espaciado experimental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 30,71 | 21,31 | 61°12' | 46°46' |
| 20% | 30,71 | 21,31 | 61°12' | 46°46' |
| 30% | 30,71 | 21,31 | 61°12' | 46°46' |
| 40% | 30,71 | 21,31 | 61°12' | 46°46' |
| 50% | 28,25 | 18,85 | 50°49' | 40° 8' |
| 60% | 28,23 | 18,83 | 50°45' | 40° 4' |
| 70% | 28,23 | 18,83 | 50°45' | 40° 4' |
| 80% | 27,17 | 17,77 | 46°56' | 37°24' |
| 90% | 27,17 | 17,77 | 46°56' | 37°24' |

TABLA XL. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vemiculita Hexilamina-Undecanoico.

| Punto con porcentaje amina de: | Espaciado experimental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|--------------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 28,40 | 19,00 | 42°00' | 36°46' |
| 20% | 31,13 | 21,73 | 58°12' | 43°11' |
| 30% | 31,54 | 22,14 | 59°59' | 44°13' |
| 40% | 30,56 | 21,16 | 55°51' | 41°47' |
| 50% | 29,43 | 20,03 | 51°34' | 39° 7' |
| 60% | 29,43 | 20,03 | 51°34' | 39° 7' |
| 70% | 28,95 | 19,55 | 49°52' | 38° 1' |
| 80% | 27,59 | 18,19 | 45°21' | 34°57' |
| 90% | 27,61 | 18,21 | 45°24' | 35° 0' |

TABLA XLI. Espaciado d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas
para el sistema Vermiculita Hexilamina-Acido Dodecanoico.

| Punto con porcen- taje amina de: | Espaciado experi- mental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 28,95 | 19,55 | 46°47' | 34°47' |
| 20% | 28,71 | 19,31 | 46° 2' | 34°18' |
| 30% | 31,53 | 22,13 | 55°34' | 40°13' |
| 40% | 30,44 | 21,04 | 51°39' | 37°52' |
| 50% | 30,20 | 20,80 | 50°50' | 37°22' |
| 60% | 30,71 | 21,31 | 52°35' | 38°27' |
| 70% | 29,68 | 20,28 | 49° 6' | 36°17' |
| 80% | 29,68 | 20,29 | 49° 6' | 36°17' |
| 90% | 29,43 | 20,03 | 48°16' | 35°46' |

na en el espacio interlaminar de las arcillas, puede considerarse, que por lo menos parte de éstas, se puede suponer se encuentran como iones n-alquilamonio unidos a la superficie de la capa del silicato. Con esta orientación los tres átomos de hidrógeno del grupo NH_3^+ se disponen tetraédricamente, constituyendo cada uno de ellos los vértices de la base del tetraedro, por los que se realiza la coordinación tetraédrica del nitrógeno. De esta manera, se pueden formar enlaces lineales entre el nitrógeno de la molécula orgánica y los orbitales híbridos sp^3 del oxígeno del silicato en disposición tetraédrica. Parece probable que los enlaces N-H...O se coloquen alternativamente (92) (114) en los huecos hexagonales de la red del silicato lo que provoca una estabilización de las orientaciones de las moléculas orgánicas. Esta posibilidad del valor del enlace H...O, se puede evaluar. Johns, (51), ha medido el acortamiento de las distancias del enlace N-O y ha comprobado que en el caso de la unión vermiculita- NH_4^+ por comparación del valor teórico y del obtenido aplicando los datos de difracción una síntesis de Fourier, - la diferencia entre los dos valores, puede ser atribuida (51) a la falta de giro del enlace N-H...O con una orientación de tres enlaces equivalentes N-H...O al ser esféricos los iones NH_4^+ . Y puede esperarse si el número de los enlaces N-H...O decrece, se permitan diferentes orientaciones en las cadenas. Parece (51) hay más posibilidad de orientación de las cadenas alifáticas con un incremento sistemático de las orientaciones cuando el número de átomos de hidrógeno de los gru-

pos orgánicos disminuye de tres (grupo -NH_3) a dos (grupo -NH_2) o a uno (grupo -NH) y se pueden considerar distribuciones espaciales apropiadas que dejen inmóvil los enlaces N-H...O o OH...O , según los casos.

Para los alcoholes y los compuestos orgánicos con grupos terminales afines, como pueden ser los grupos -COOH Brindley (36), (116) y Greene-Kelly (96) confirman también la existencia del enlace de hidrógeno con los O de la superficie del silicato siendo una de las causas de la orientación de las moléculas polares, la orientación direccional dada por la formación de los enlaces hidrógeno, formados por el sustrato (los átomos de oxígeno del silicato) y los átomos electronegativos de las moléculas sorbidas. Los enlaces OH...O realizan su unión directamente por uno de los vértices del tetraedro formado por los orbitales sp^3 del oxígeno (97). Esta misma consideración la tienen en cuenta Brindley y Ray (59) y a partir de ellos, deducen la orientación de los complejos, de las moléculas de los alcoholes primarios, de cadenas largas, para el caso de la montmorillonita, coincidiendo estos resultados con los datos experimentales.

Otro punto que se ha de tener en cuenta, es el papel que desempeña la presencia de los huecos hexagonales en la superficie del silicato en tanto en cuanto intervienen la formación de los complejos. Diversos autores (51) y (92) han considerado la importancia de los huecos hexagonales en

la formación de los complejos monocapa, para el caso de la mica, en la que los huecos hexagonales ocupan todos los grupos NH_3^+ y este espacio interlaminar está entonces completamente saturado con la interpenetración de los iones n-alquilamonio. Esta situación, aunque no es exactamente la misma, es muy parecida a la de la vermiculita, cuya carga de capa, es más pequeña, que en el caso de la mica. Por ejemplo, en la vermiculita de Beni-Buxera, es de alrededor de 0,55 (49) y la vermiculita Llano de carga parecida (49) el 80% de los huecos, están ocupados por grupos cargados. En la figura 16, se puede apreciar que la distancia efectiva de los iones que se introducen en los huecos hexagonales, no se encuentran afectadas por la posición adoptada por las cadenas alquílicas ya sean en la formación ideal trans-trans y cis-trans.

Esta unión por los huecos hexagonales de la cadena de las moléculas, ayuda a fijar la posición de ellas, si bien, las cadenas alquílicas, pueden tener sin modificar su inserción, darse las variaciones que se indican en la figura 16. De las tres conformaciones ideales, trans-trans, - cis-trans y alternada ésta es la menos probable (52). Cualquiera de las dos primeras, son casi igual de probables y la transición de una a otra, se logra mediante la rotación del enlace $\text{C}_3\text{-C}_4$.

Igualmente, se sabe por los trabajos de Lagaly y Weiss (48) (115), que estos huecos hexagonales, juegan un

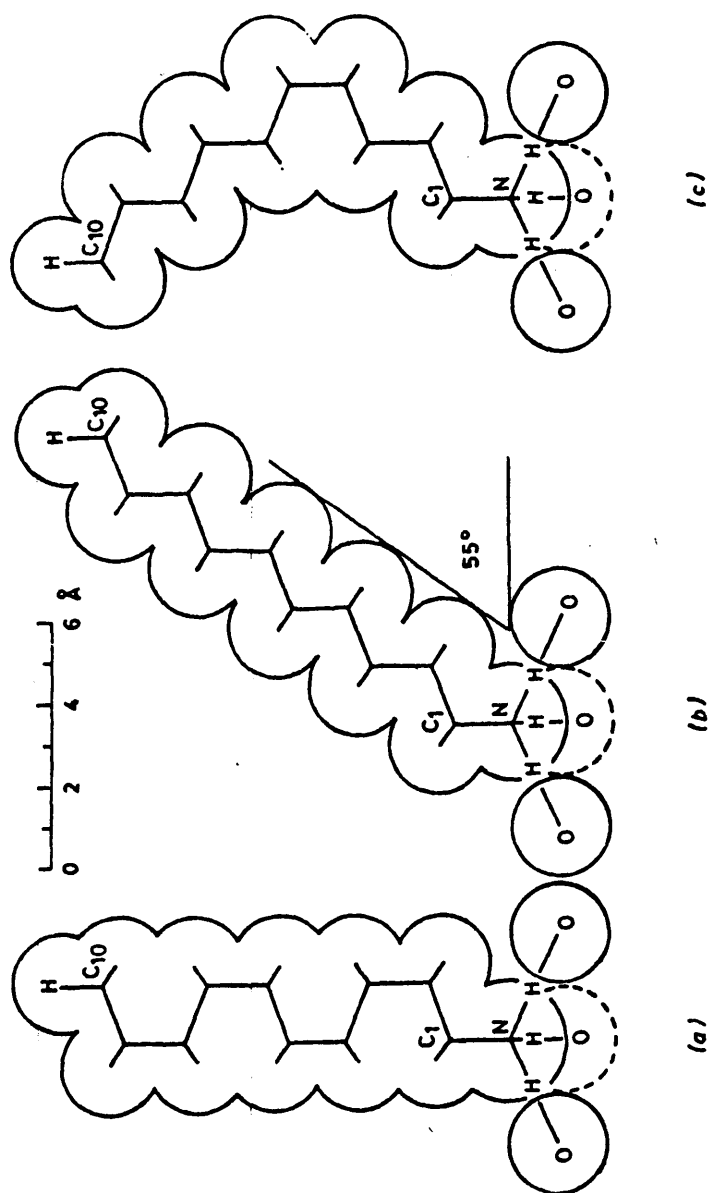


Fig. 16.- Esquemas de las tres posibles conformaciones de las cadenas alquílicas en los complejos n-alkilamonio en la capa del silicato: a), cis-trans; b), trans-trans; c), alternada.

papel primordial y que según sea la relación entre la longitud de la cadena y el espacio entre los huecos hexagonales, puede formarse un complejo en el que la cadena de la amina, sea paralela o forma un ángulo respecto a la superficie del silicato.

Otro punto a considerar, es la superficie que ocupan las moléculas, pues pueden ayudar a dar una idea sobre la distribución de éstas en el espacio interlaminar. Sabiendo las distancias aproximadas entre los huecos hexagonales consecutivos (98) que es de 8,96 a 9,0 Å y entre dos huecos con igual signo de carga de 18 Å; de acuerdo con la hipótesis de Lagaly y Weiss (48), de que al superar la longitud de la molécula, el tamaño de este espacio, las cadenas se tienden a poner erguidas; explicamos así la posición inclinada que adoptan las aminas, lo que a su vez, hace que ayude a los alcoholes cuando están formando parte de las mezclas a mantenerse erguidos (ya que este fenómeno, no se da en el caso de los alcoholes y ácidos en estado puro). No obstante, hay que tener en cuenta, que la vermiculita de Beni-Buxera, tiene una densidad de carga menor (0,55-0,63) (49), que las montmorillonitas, sobre las que se ha estudiado hinchamientos parecidos y que la distribución de la carga en nuestro caso es más homogénea.

La acción directa de las cargas del retículo, - se ha de tener en cuenta, por su interacción con los grupos

polares de las moléculas sorbidas y que aunque nuestros datos no coincidan en todo con los datos de la hipótesis de Vivaldi (98) (sobre el aumento del ángulo de inclinación - de la cadena con el incremento de la longitud de ésta), - puede ser debido a que las cadenas pueden adoptar diversas posiciones para la parte terminal (fig. 14 y 15).

4.1.1.- Estudio de los sistemas formados por la hexilamí-
na-alcoholes de cadena lineal de C₈ a C₁₂ átomos
de carbono utilizando como sustrato vermiculita.

Antes de empezar a hacer los cálculos de determinar las orientaciones de las cadenas, vamos a considerar, un poco en conjunto los valores de los espaciados obtenidos para los dos primeros sistemas hexilamina-octanol y hexilamina-nonanol.

En la observación de la gráfica del primer siste-
 ma estudiado (hexilamina-octanol), se aprecia que la amina,
 da un complejo con un espaciado basal de 26,36 Å. Según Johns
 (51), esta molécula se puede disponer en un ángulo de 55° -
 con respecto a la capa del silicato, con el enlace C-N, per-
 pendicular a la superficie de dicha capa e introduciéndose
 en el hueco hexagonal, como se ve en el esquema de la figura
 7 en forma de iones n-alkilamonio o como grupo -NH₂. Estos
 nitrógenos, se sitúan simétricamente con respecto a los -

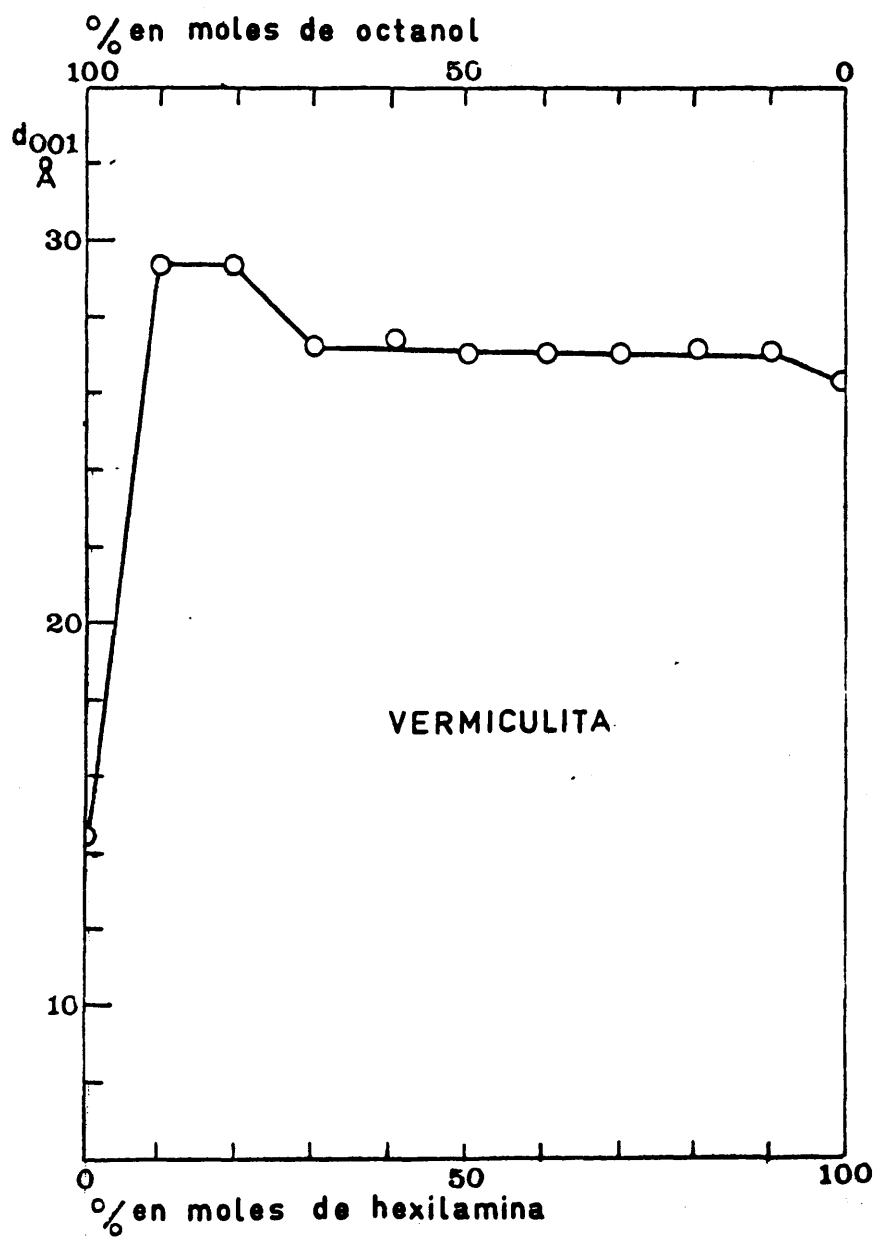


Fig.17

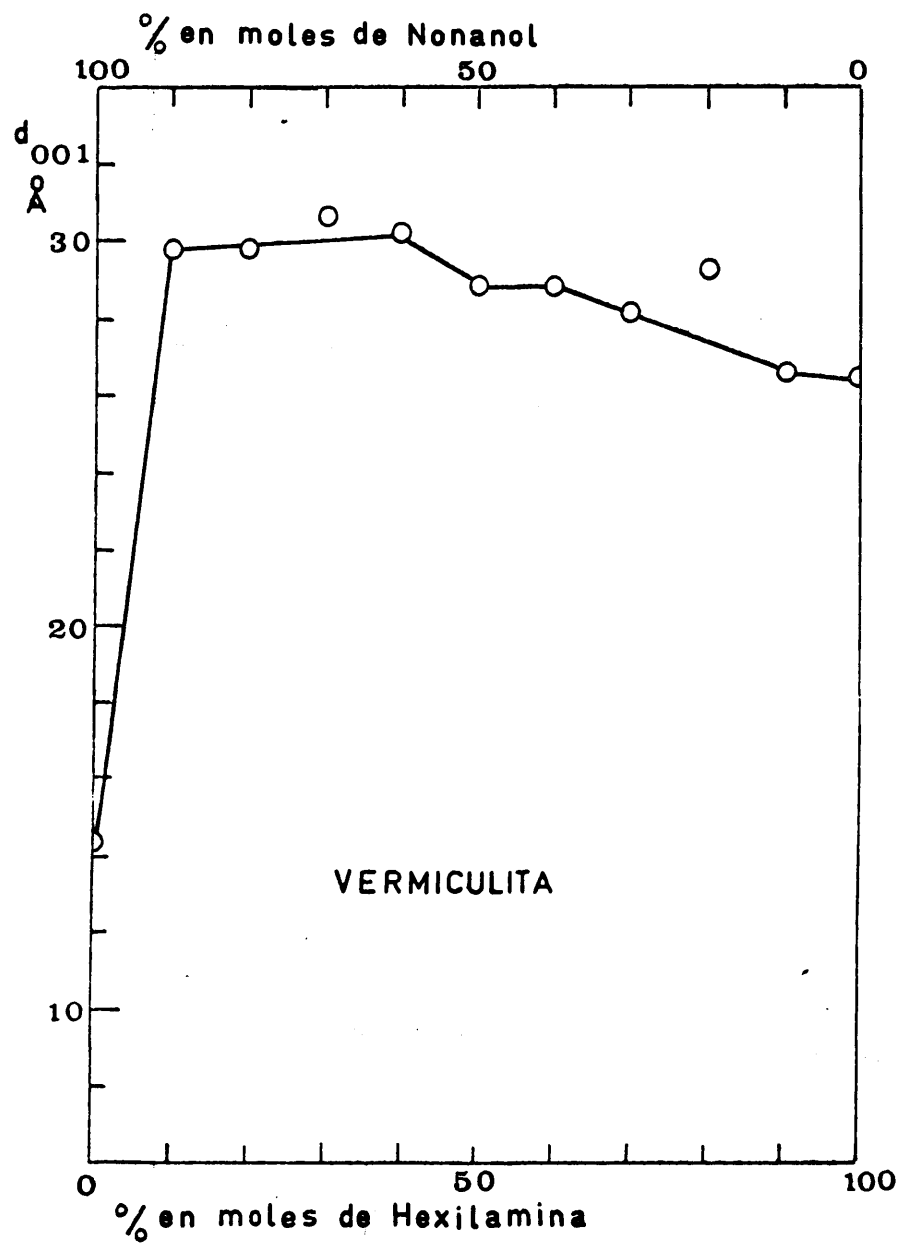


Fig.18

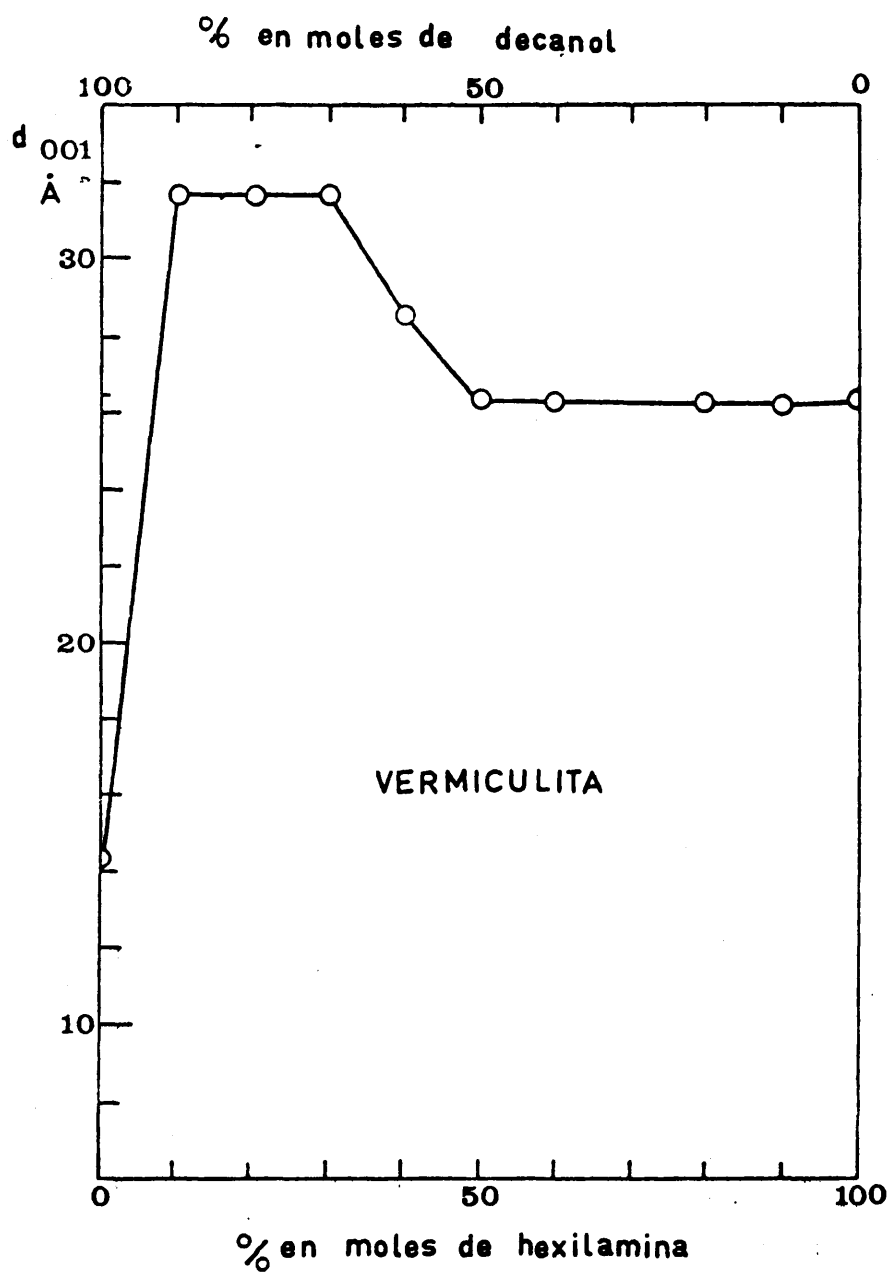


Fig 19

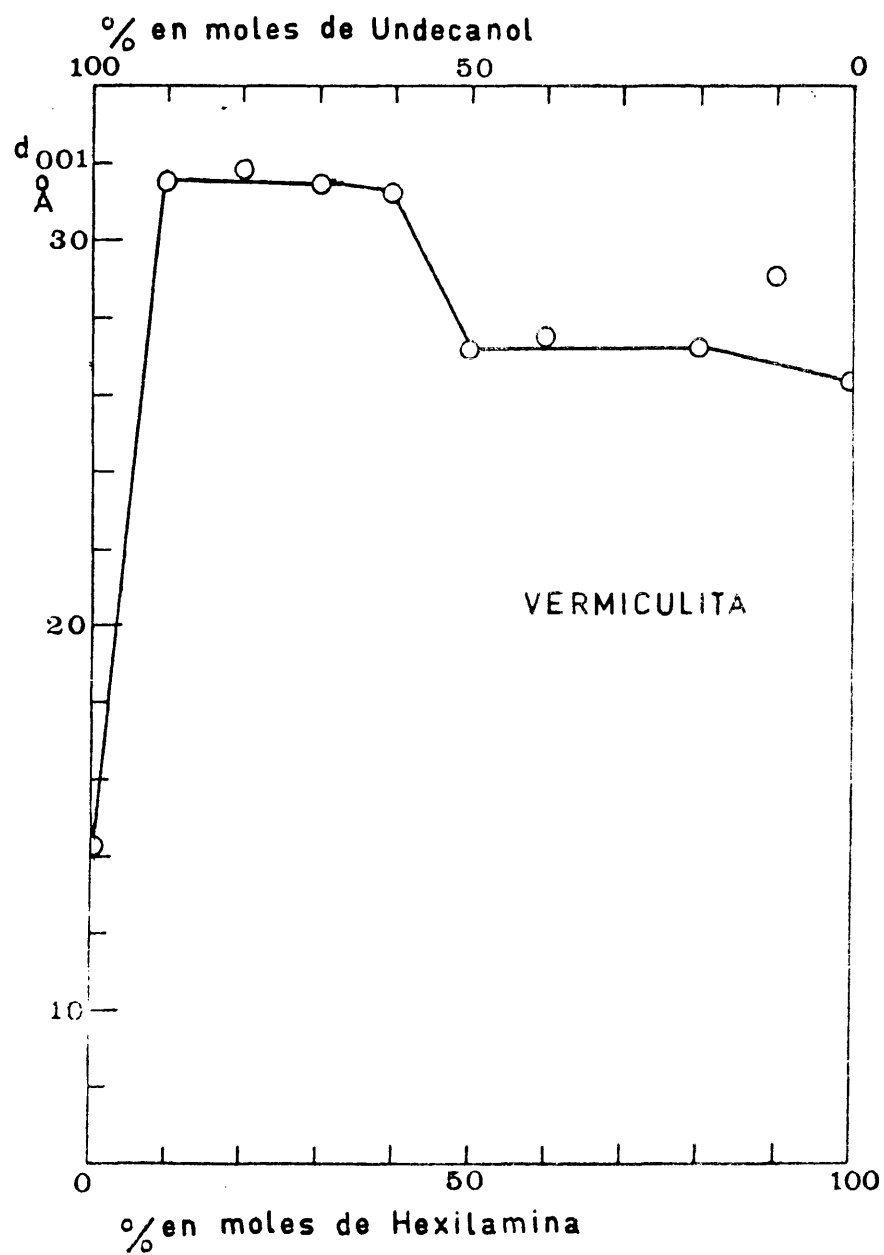


Fig.20

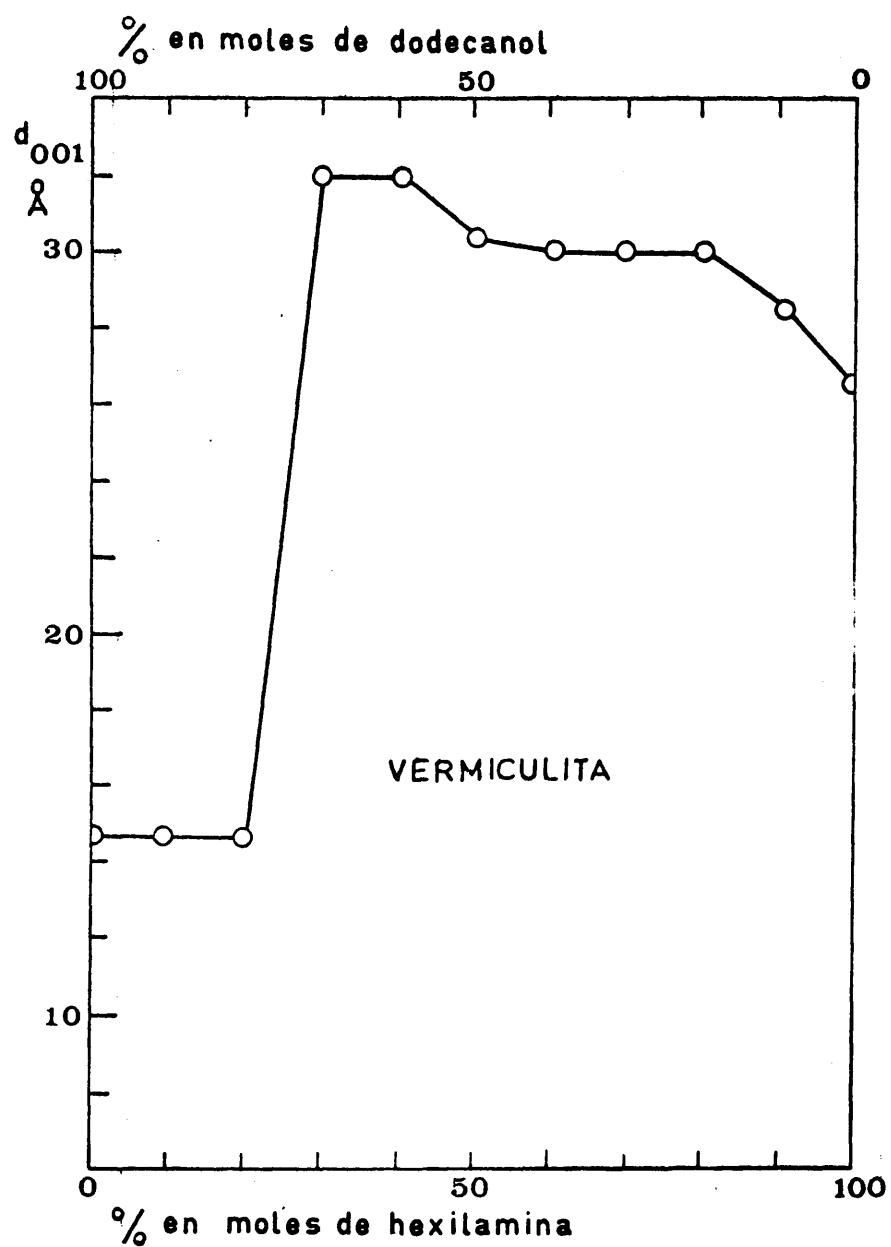


Fig.21

oxígenos de la superficie (52), localizándose el nitrógeno a 4,65 Å del centro de la capa del silicato (51), quedando unidos a ésta por puentes de hidrógeno. En este caso, los enlaces C-C quedan unos casi paralelos a la superficie del silicato y otros perpendiculares (ver en figura 7 en que se presenta este caso para los carbonos C_1-C_2 y C_3-C_4 respectivamente. Ahora bien, teniendo en cuenta las consideraciones de Walker (52) sobre las distintas formas que pueden adoptar las moléculas o sea cis-trans, trans-trans, y alternada (figura 16) aunque de las tres posiciones, la más favorecida energeticamente es la trans-trans (52) no se puede descartar la posibilidad de que la amina se presente con la cadena en forma vertical, siguiendo sobre todo la disposición cis-trans, que es la que tiene menor proyección sobre la superficie del silicato (16 Å²).

En el sistema que estamos revisando, tenemos que los complejos obtenidos para los puntos de contenido de amina del 10% y 20%, el valor del espaciado basal alcanza a 29,4 Å siendo el aumento del valor del espaciado con respecto al obtenido para el complejo sólo con la amina superior en 3,04 Å. La existencia de este aumento con respecto al complejo de amina pura, induce a pensar en la presencia de molécula de alcohol en una posición con la cadena más o menos inclinada respecto a la superficie del silicato, como ya se ha señalado en otros apartados de este capítulo.

A medida que aumenta la proporción de amina, observamos que el espaciado se mantiene constante y con un valor del orden del formado con la amina pura, lo que parece sugerir, que el factor dominante en esta zona, es el impuesto por la presencia de la amina, lógico dada la fuerte interacción de la amina con la lámina del sustrato.

En el sistema de hexilamina-nonanol, los puntos de contenido de amina del 10% y 20% presentan un valor de 0,43 Å por encima del valor obtenido para estos mismos puntos en sistema anterior. En este caso, como en el anterior sistema, los puntos de mayor espaciado, corresponden a bajos contenidos de amina, o sea, podemos suponer que una pequeña cantidad de amina interacciona con la lámina del silicato (posiblemente en forma de iones n-alquilamonio) y esta cantidad es suficiente para ayudar a las moléculas de alcohol a mantenerse erguidas y dejar huecos suficientes para que éstas pueden orientarse.

La energía liberada por esta interacción (que puede ser del tipo de enlace de hidrógeno (51) formado por el grupo -NH_3^+ y la superficie del silicato (52) favorece la separación de la lámina del silicato, facilitando la entrada de las moléculas de alcohol y la formación de los complejos beta, que estos compuestos, por sí solos, no forman. La energía liberada por esta interacción se invierte, posiblemente, en una separación de las láminas y una reorgani-

zación de las moléculas. Esto aclararía, en parte, el comportamiento de estos tres puntos. Si continuamos con la observación de los diferentes valores del espaciado, vemos - que éste va disminuyendo al aumentar el contenido de amina presente, va dejando menos huecos para las moléculas de alcohol (haciendo más difícil la penetración del alcohol) al ser ocupados éstos por las moléculas de amina.

Para los puntos de contenido de amina del 30% y 40%, los valores que se obtienen presentan los espaciados máximos del sistema 30,70 Å y 30,44 Å, respectivamente, superando en 2,94 Å y 2,68 Å al espaciado de los mismos puntos del sistema anterior.

Vamos a pasar a considerar el estudio del sistema hexilamina-undecanol. Para este sistema, hay que tener en cuenta que, al aumentar la cadena en número de átomos - de carbono, su temperatura de solidificación está próxima a la temperatura ambiente; ésto puede originar variaciones en la distribución de los puntos en la gráfica. Comparando este sistema con los anteriores, no se aprecian variaciones importantes, salvo un aumento de alrededor 0,17 Å en los - puntos de mayor valor en el espaciado, que es un aumento - menor que el esperado. El espaciado máximo obtenido en este sistema, es de 31,8 Å, o sea 5,5 Å superior al valor - del complejo formado por la hexilamina. En todas estas mezclas que estamos estudiando, hay que tener en cuenta la - ayuda que la amina presta, ya que libera una energía que

al interaccionar con la superficie de las láminas del silicato puede separar éstas lo necesario para la formación de los complejos. Completando esta acción, se puede preveer - la posible reacción de forma iónica con los puntos activos de la vermiculita, lo que hace posible que actúe como soporte y columna entre cuyos huecos se acomodan las moléculas - del alcohol.

A partir del punto del contenido de amina del 40% se aprecia una disminución en el espaciado interlaminar formado por la hexilamina, cuyo valor es muy próximo al del - complejo beta, de la misma.

Los valores obtenidos para los espaciados de los puntos del sistema de hexilamina-dodecanol, se diferencian de los anteriores, en que los puntos de contenido de amina del 10% y 20%, tienen un espaciado del orden de 14,71 Å.

En los puntos del 30% y 40% de contenido de amina, se alcanza el máximo valor del espaciado de 32,11 Å, que es ligeramente inferior al que podría esperarse obtener con el dodecanol. Esto puede deberse, en parte, a que la - cadena de dodecanol tiene una longitud muy superior a la - de la amina, siendo este punto un gran inconveniente para mantenerla erguida en toda su extensión, de tal forma, que se puede ver obligada a efectuar la torsión de algunos de sus enlaces, consiguiendo así un valor menor para el espa-

ciado. Como ya hemos explicado más adelante y se muestra para el caso de la molécula de decanol en las figuras 11 a 15.

IV.1.2.- Estudio de los sistemas formados con las mezclas de hexilamina ácidos orgánicos de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono utilizando como sustrato vermiculita de Bení-Buxera.

A continuación, vamos a estudiar en conjunto - los pormenores que pueden presentar los diversos sistemas.

En primer lugar, consideraremos la mezcla formada por la hexilamina y el ácido octanoico. En ella se aprecia que los dos primeros puntos de contenido de amina del 10 y 20 por ciento, presentan un valor de espaciado basal de 14,71 Å, frente al de 29,29 Å, que es el valor experimental obtenido para estos dos puntos en el sistema hexilamina-octilalcohol. Para los puntos 30 y 40 por ciento, se obtiene un valor experimental del espaciado de 29,42 Å. El resto de los puntos de este sistema, tienen el mismo orden de valores del espaciado correspondiente al punto de contenido de amina del 100%.

En el caso de la mezcla de hexilamina-ácido nonaico, los dos primeros puntos (contenido de amina del 10 y 20 por ciento respectivamente), no presentan grandes va-

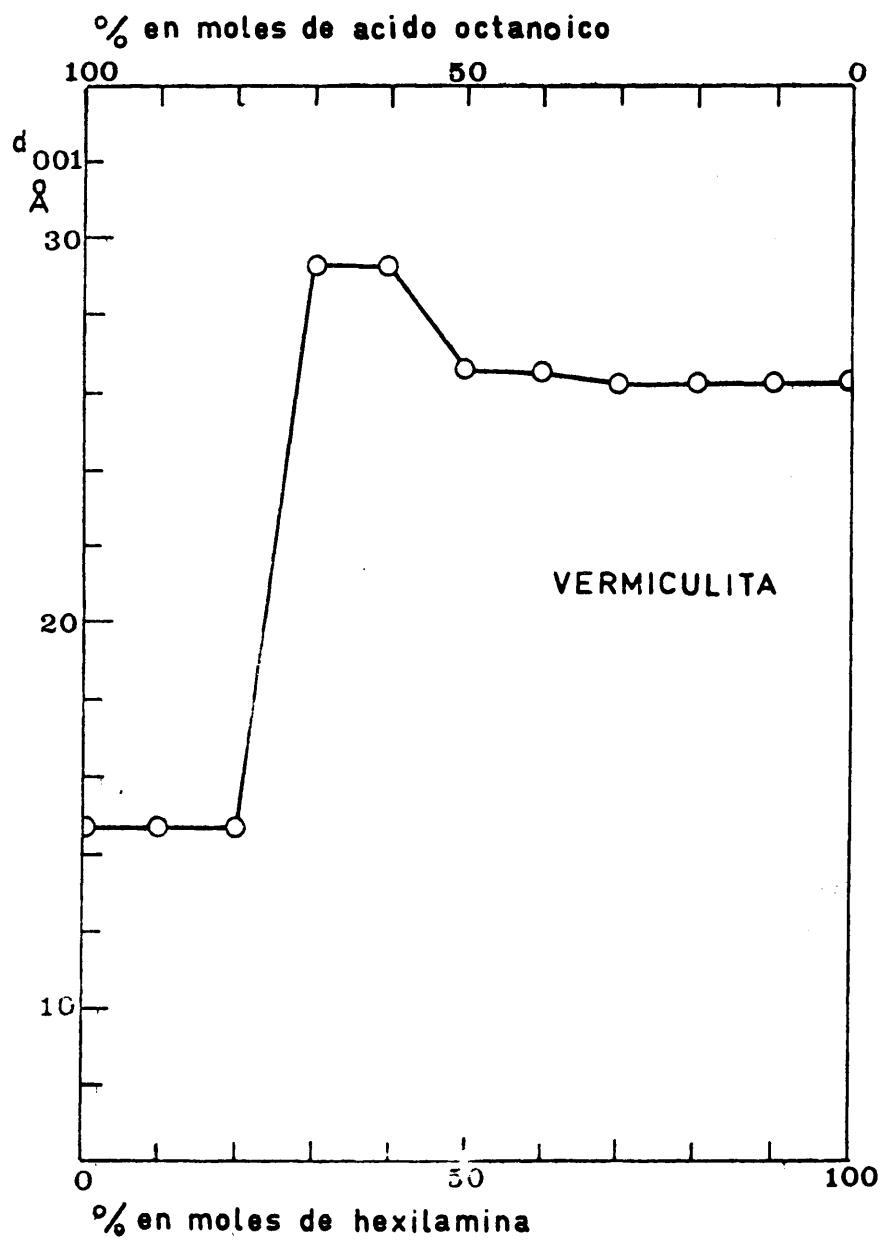


Fig.22

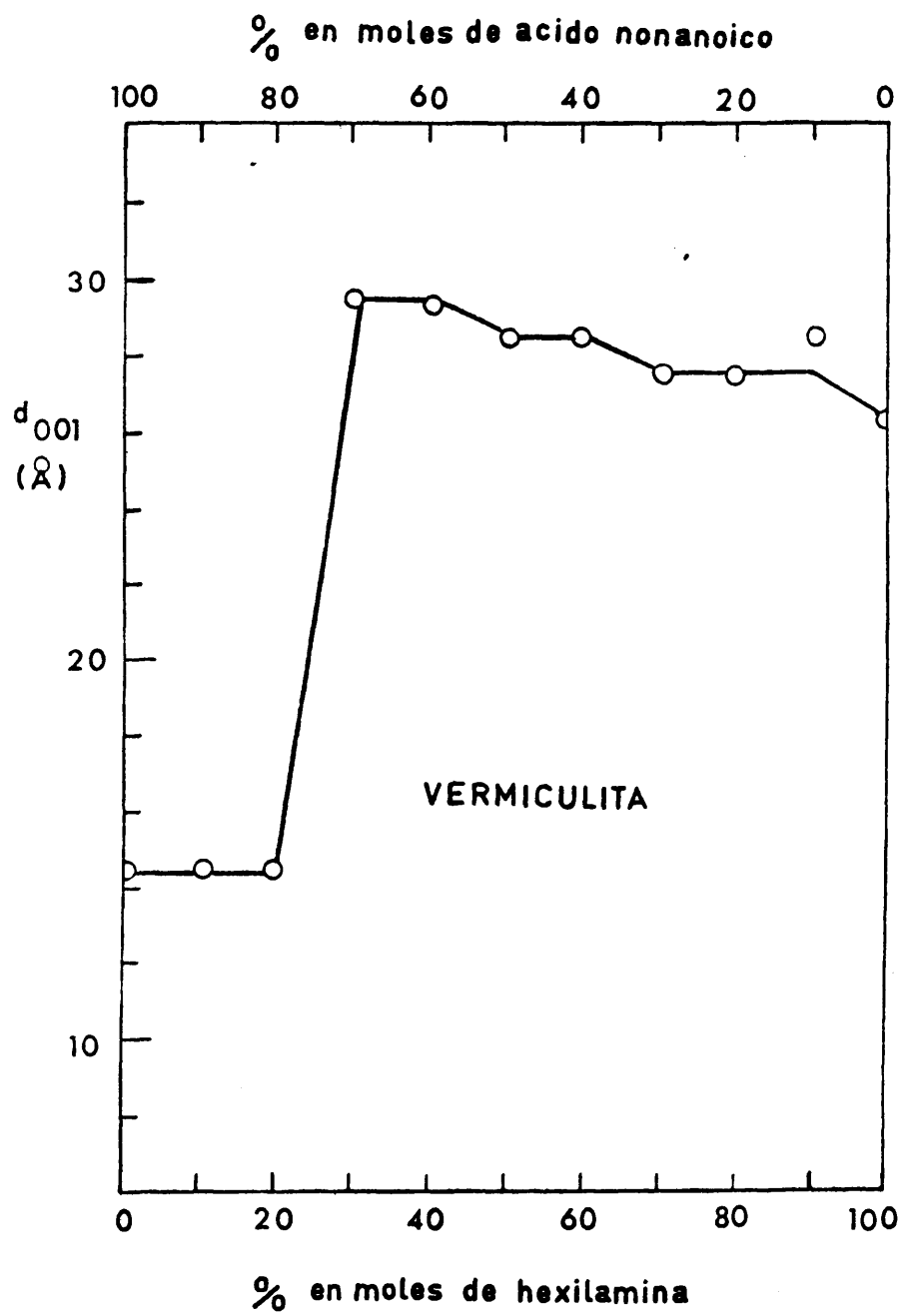


Fig.23

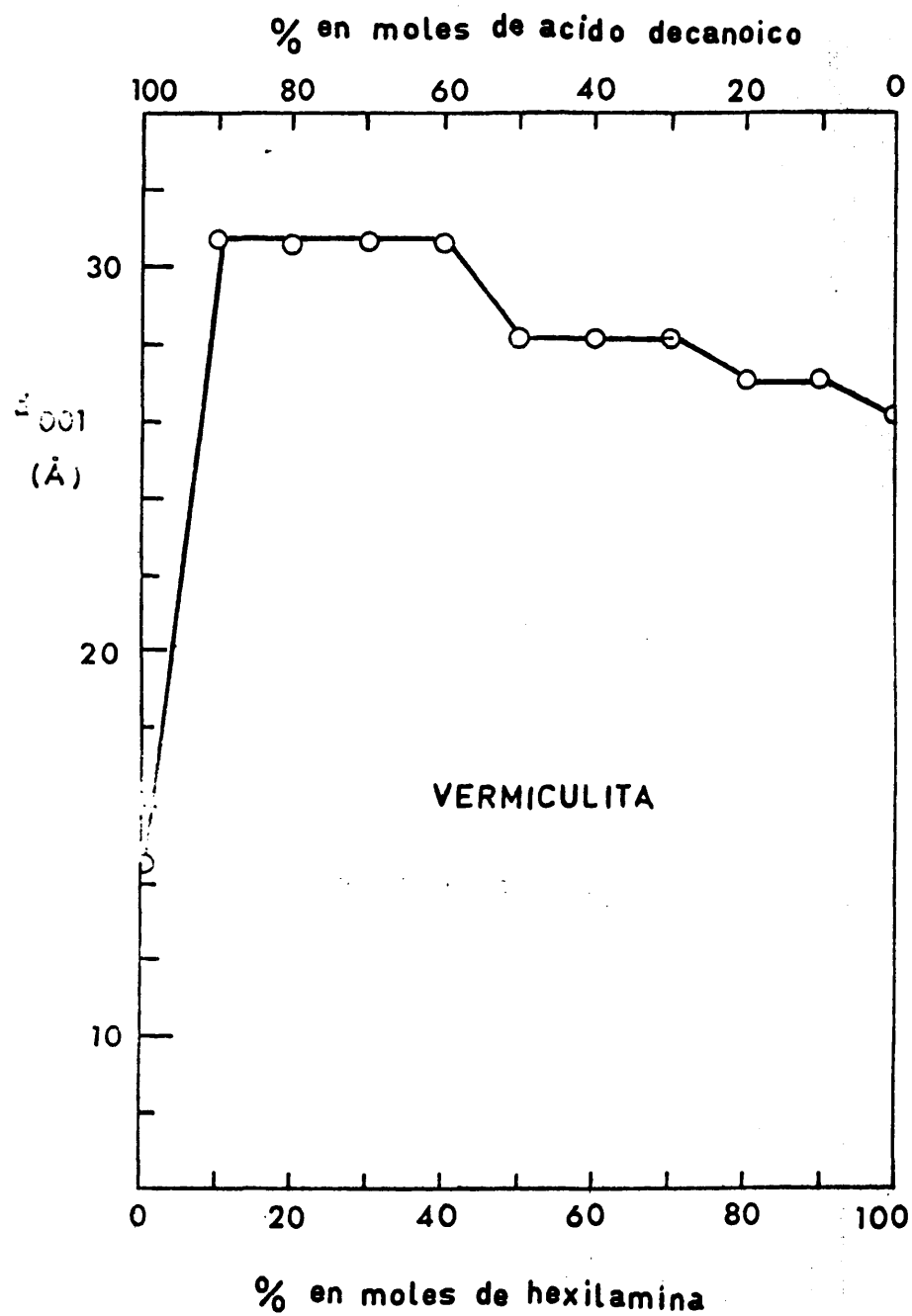


Fig. 24

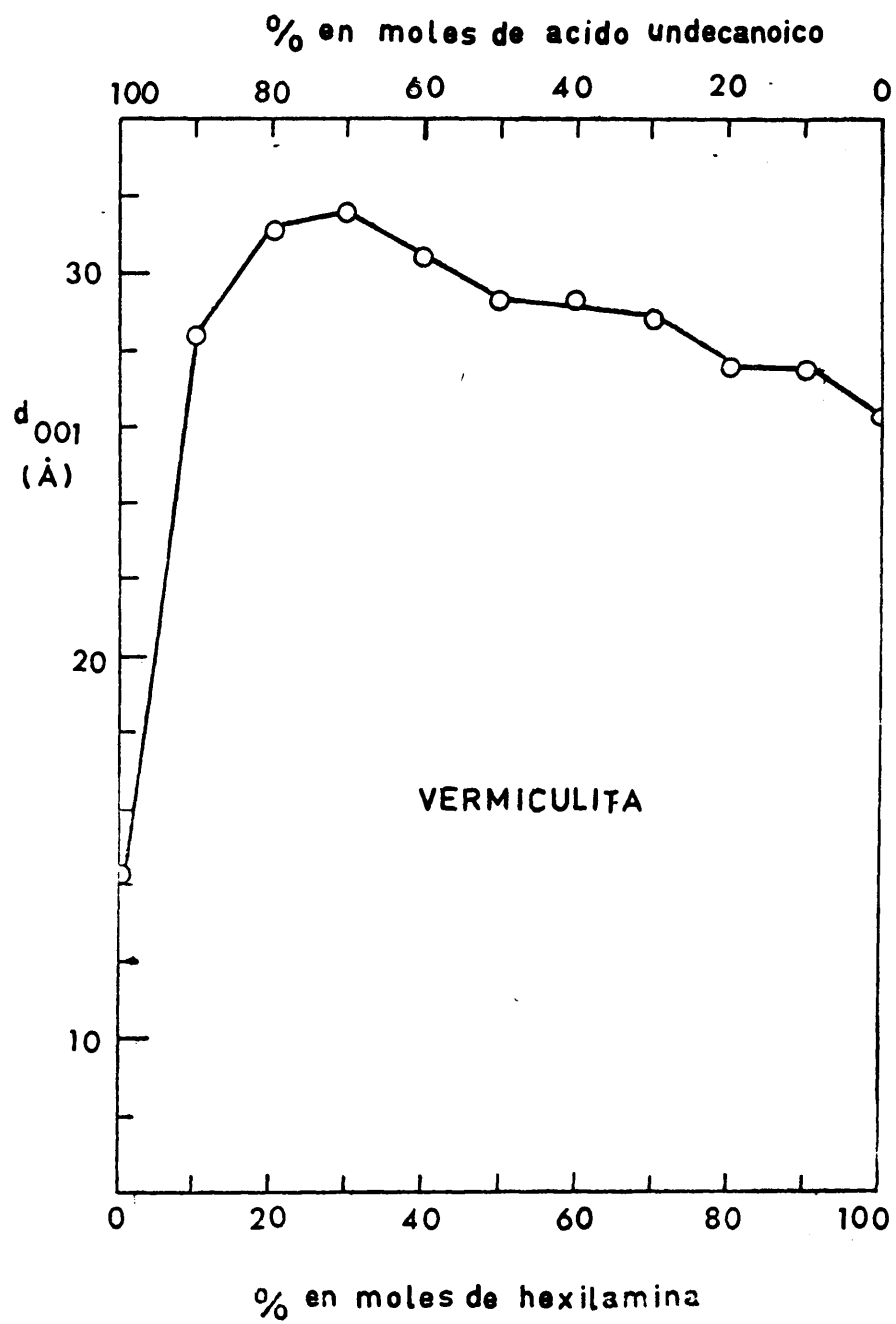


Fig.25

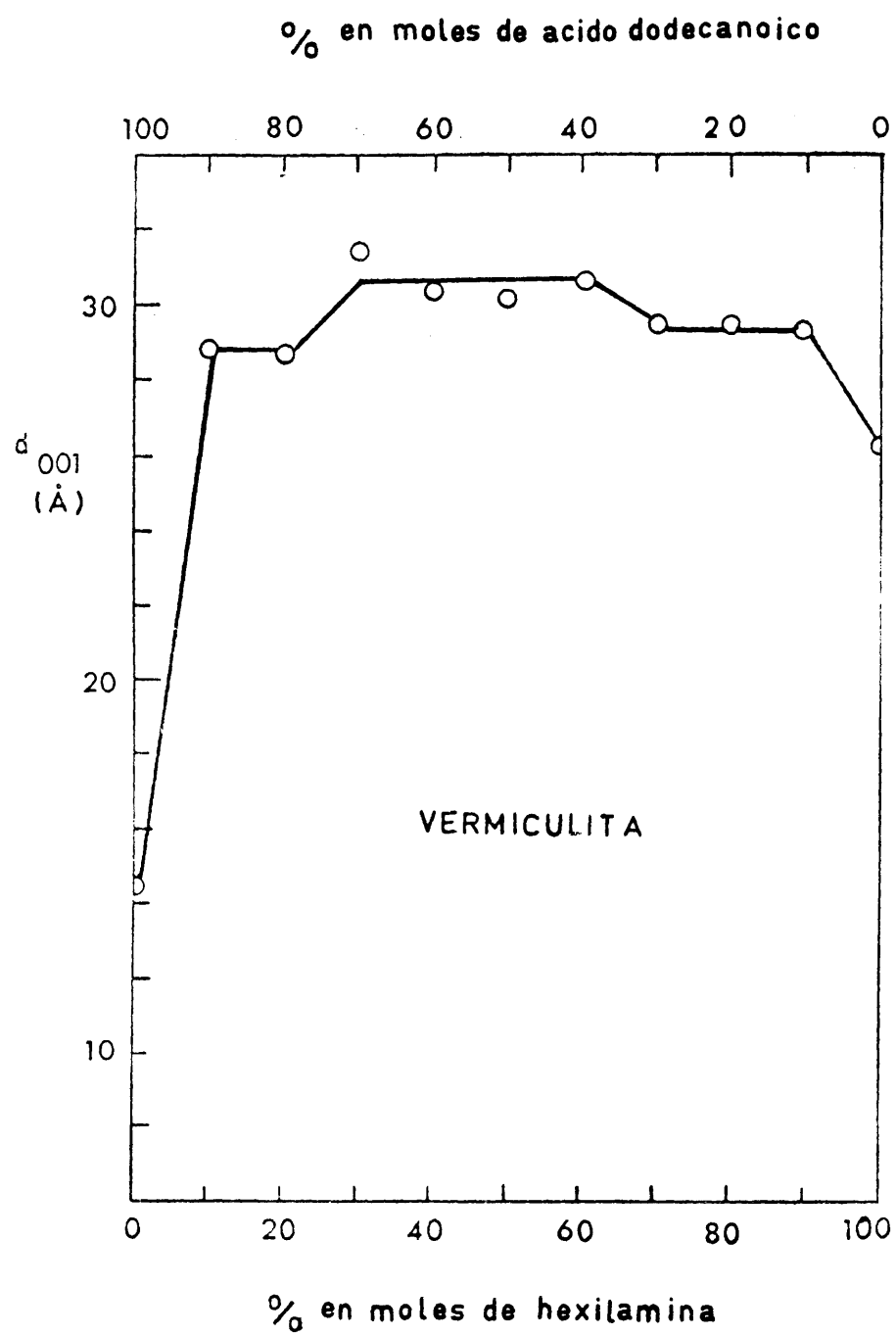


Fig. 26

riaciones con respecto a la mezcla estudiada anteriormente con un espaciado basal de $14,24 \text{ \AA}$. En los puntos que corresponden al 30 y 40 por ciento de amina, se alcanza un espaciado de $29,92 \text{ \AA}$, el mismo valor que en el caso anterior. Los valores a partir del punto del contenido de amina del 50%, decrecen con respecto a los dos anteriores, pero tiene un valor superior, en unos 2 \AA , al valor del punto de contenido de amina del 100%.

En la siguiente mezcla, que corresponde a la hexilamina y el ácido decanoico, los puntos de proporciones moleculares del 10 y el 20 por ciento, alcanzan un valor en el espaciado de $30,71 \text{ \AA}$, o sea, $16,31 \text{ \AA}$, superior al valor correspondiente al mismo punto para los sistemas anteriores. Para los puntos de contenido del 30 y 40 por ciento, tenemos también el valor de $30,71 \text{ \AA}$ que es $1,28 \text{ \AA}$, superior al valor del mismo punto en los sistemas anteriores. El resto de los valores del 60 al 80 por ciento, ambos incluidos, es solamente $1,87 \text{ \AA}$ superior al valor obtenido para el punto de 100% de amina.

El sistema hexilamina-ácido undecanoico, tiene sus valores de un orden aproximadamente igual a los del alcohol de igual número de átomos de carbono. Para ésta gráfica, el punto correspondiente al 10 por ciento de amina, tiene un valor inferior en $2,31 \text{ \AA}$, al observado para los casos anteriores y en el mismo punto. Los valores de

20, 30 y 40 por ciento de amina, presentan un espaciado, del orden de $0,83 \text{ \AA}$, con respecto a los mismos puntos del sistema anterior. A partir del 50 por ciento y comprendiendo el de 70 por ciento los valores del espaciado, descienden a un orden de $29,43 \text{ \AA}$ siendo el valor del espaciado para los últimos valores de $27,37 \text{ \AA}$.

En el último sistema estudiado con la hexilamina y el ácido dodecanoico, se obtiene un espaciado en general, más bajo de lo esperado, puede tener una explicación en el hecho de que la longitud de la cadena del ácido, es el doble de la amina y lo que hace pensar en la posibilidad de que la parte final de la cadena, adopte una posición menor de la prevista, por poder adoptar los átomos de carbono, las posiciones que se aprecian en las figuras 11 a 15 .

Asimismo, se observa que el tercer orden del diagrama de Rayos X, para los valores de 70, 80 y 90 por ciento de amina, se hace más difuso o no aparece, lo que puede explicarse por un posible aumento en el desorden de la estructura.

IV.1.3. Estudio de los sistemas formados con las mezclas de octilamina alcoholes de C_{10} y C_{11} átomos de carbono, utilizando como sustrato Vermiculita de Benê-Buxera.

Con el ánimo de completar el estudio de las mezclas, lo más posible, decidimos considerar el sistema formado con los mismos alcoholes de 10 y 11 átomos de carbono usando los mismos sustratos, Vermiculita y Montmorillonita pero sustituyendo la amina de seis átomos de carbono por la octilamina. Se trata de saber la influencia que podía tener el aumento de longitud de la amina. Al estudiar los espaciados experimentales representados en la gráfica número 27, se ve que los puntos de contenido de amina del 10, 20, 30 y 40 por ciento, que son en los que se obtiene el máximo valor del espaciado, tienen un valor superior en $1,3 \text{ \AA}$ al del valor encontrado en el caso de la mezcla hexilamina-decanol ($33,0 \text{ \AA}$ frente a $31,7 \text{ \AA}$). La diferencia de $1,3 \text{ \AA}$ entre los dos valores máximos del espaciado, pueden pensarse que es debido a un aumento del ángulo de inclinación de la cadena del decanol, ó más bien a que dicha cadena, tiene sus enlaces distorsionados en menor grado.

En la mezcla formada por la octilamina y el undecanol, todos los puntos experimentales obtenidos, son en líneas generales, semejantes a los valores de espaciado en la hexilamina-undecanol. El espaciado máximo que se obtiene, es de $35,12 \text{ \AA}$, que frente a los $31,88 \text{ \AA}$ para el punto de igual porcentaje de amina en la mezcla de hexilamina-undecanol, supone un aumento de $3,24 \text{ \AA}$. Esto puede atribuirse a la presencia de la amina de 8 átomos de car-

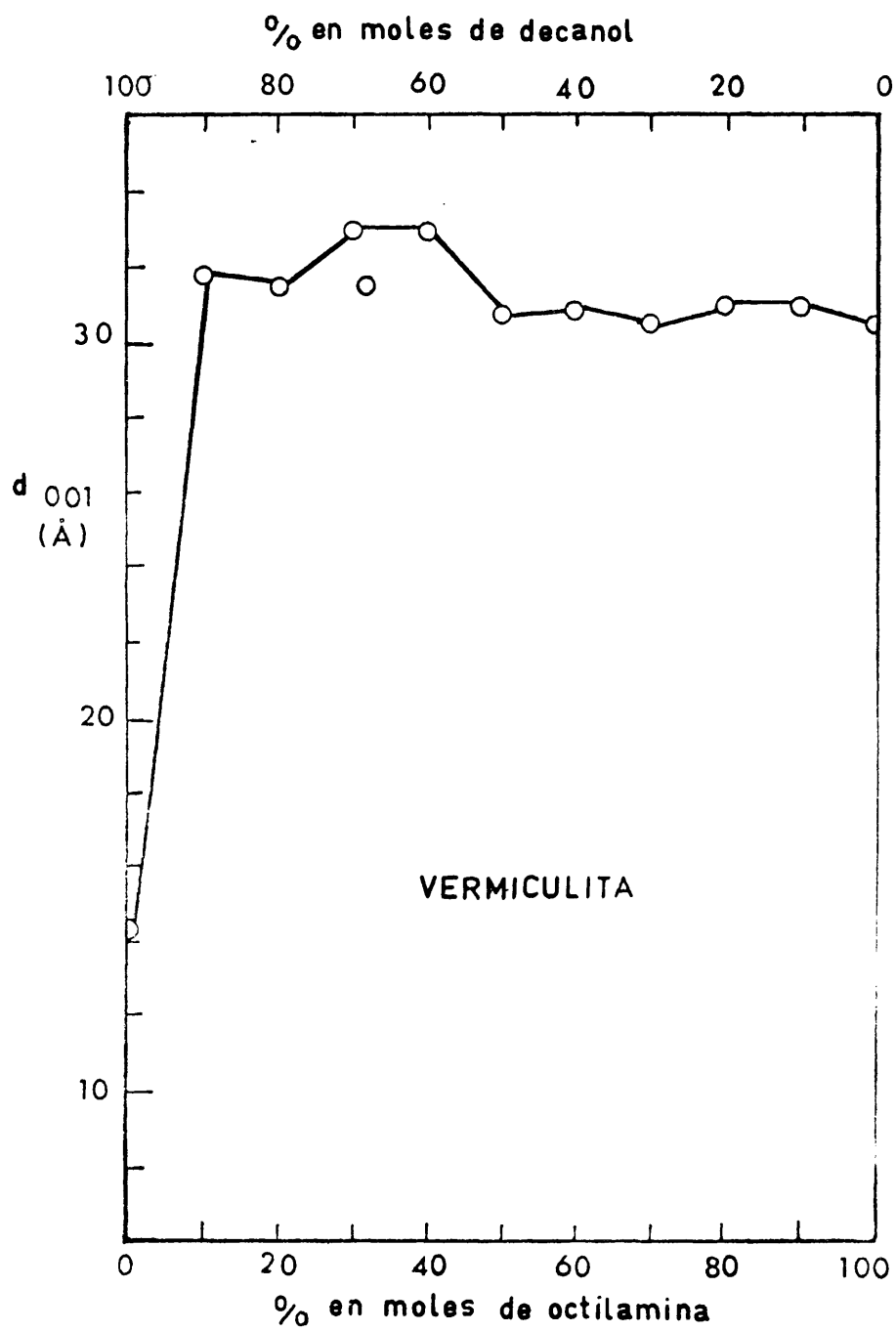


Fig.27

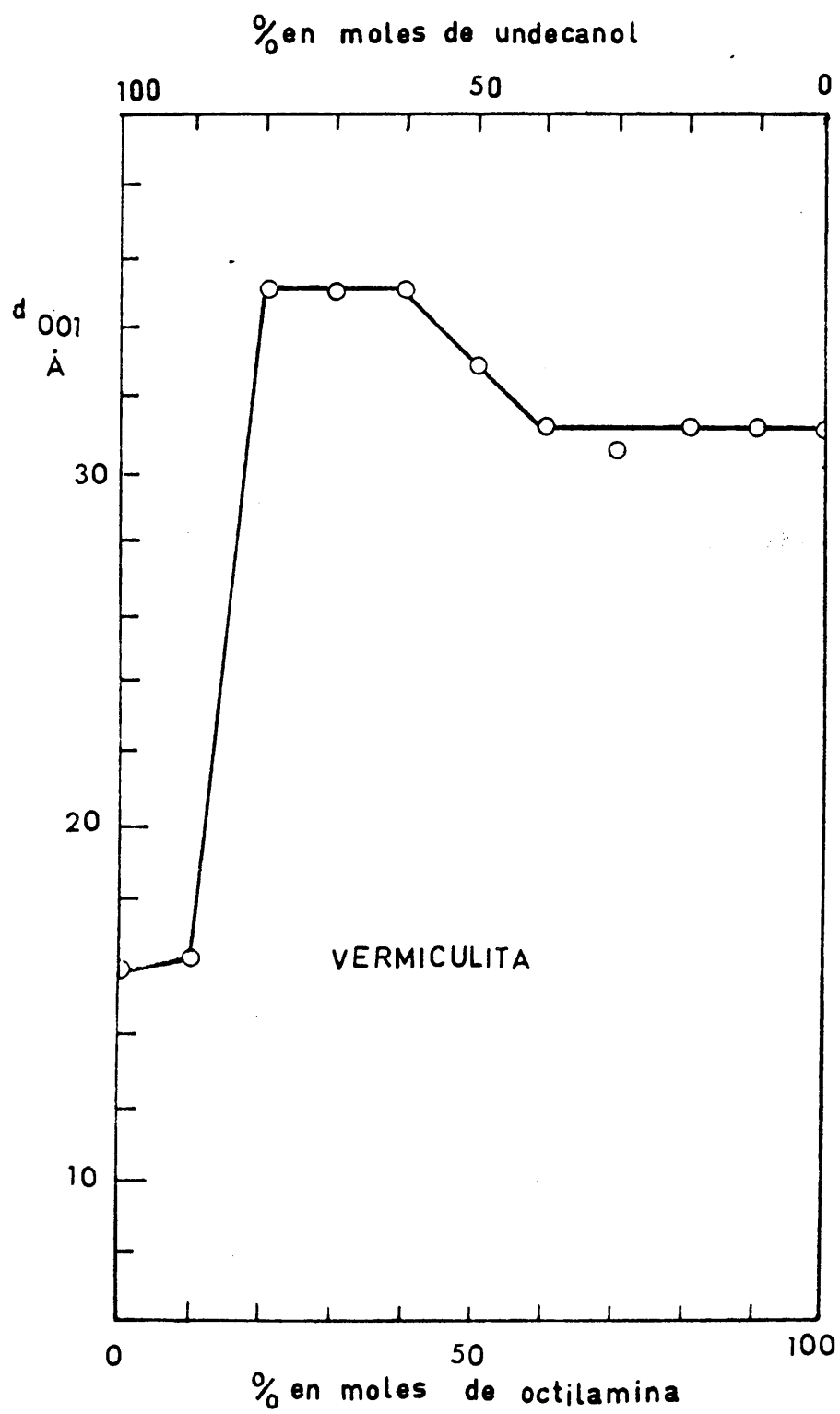


Fig.28

bono, que cumple mejor su papel de soporte respecto a la cadena de alcohol a la que hace estar en posición más erguida y por tanto, puede conseguirse un espaciado mayor. Al calcular los ángulos que pueden adoptar las cadenas en la mezcla, que estamos considerando tenemos en cuenta los mismos criterios que en el apartado IV.1.1 y vemos que en efecto al ángulo calculado resulta de mayor valor que en el caso de la hexilamina. Si bien tenemos en cuenta la hipótesis 2 y consideramos que en la cadena de amina adopta respecto a la superficie del silicato un ángulo de 55° el aumento de espaciado puede deberse a que la cadena del alcohol tiene sus enlaces C-C, más aproximados a la posición teórica que se muestra en la figura 16. Pues en el caso de la hexilamina al tener una cadena más corta, puede tener lugar con más facilidad, una distorsión del enlace C-C de la parte final de la cadena del alcohol.

Los ángulos calculados, se encuentran en las tablas XLII y XLIII para las mezclas de octilamina-decanol y octilamina-undecanol respectivamente, teniendo como sustrato la vermiculita.

TABLA XLII. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas para el sistema Vermiculita Octilamina-Decanol.

| Punto con porcen- taje amina de: | Espaciado experi- mental en Å | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 31,80 | 22,40 | 61°10' | 49°40' |
| 20% | 31,53 | 22,12 | 59°57' | 49°10' |
| 30% | 33,00 | 23,60 | 67°23' | 53°48' |
| 40% | 33,00 | 23,60 | 67°23' | 53°48' |
| 50% | 30,81 | 21,41 | 59°51' | 47° 3' |
| 60% | 30,98 | 21,58 | 57°33' | 47°33' |
| 70% | 30,44 | 21,04 | 55°23' | 45°60' |
| 80% | 30,98 | 21,58 | 57°33' | 47°33' |
| 90% | 30,98 | 21,58 | 57°33' | 47°33' |

TABLA XLIII. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas
para el sistema Vermiculita Octilamina-Undecanol.

| Punto de porcen- taje de: | Espaciado experi- mental en Å | A | Angulo calculado con: | |
|------------------------------|----------------------------------|-------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 20% | 35,70 | 26,30 | 78°43' | 55,36' |
| 30% | 35,12 | 25,71 | 73°28' | 54° 6' |
| 40% | 35,12 | 25,71 | 73°28' | 54° 6' |
| 50% | 33,00 | 23,60 | 48° 1' | 48° 3' |
| 60% | 31,25 | 21,83 | 54°33' | 43°29' |
| 70% | 30,71 | 21,31 | 52°37' | 43°12' |
| 80% | 31,25 | 21,85 | 54°33' | 43°29' |
| 90% | 31,25 | 21,85 | 54°33' | 43°29' |

IV.I.4. Sistemas formados por la butilamina-tetradecanol y por la butilamina-acido octanoico, utilizando como sustrato vermiculita

Como ya hemos indicado anteriormente (apartado IV.I.4) los alcoholes de cadenas alifáticas lineales, se sorben formando complejos monocapa siendo el valor del espaciado del orden de $14,5 \text{ \AA}$. Las cadenas alifáticas de las moléculas que forman esta mezcla, están con el zig-zag formado por los enlaces carbonados de la molécula, apoyados sobre la superficie del silicato. Teniendo en cuenta, que en el caso de la hexilamina, ésta sirve de ayuda para mantener las cadenas de los alcoholes erguidas, se ha estudiado éste sistema con cadenas de longitud muy diferente para apreciar la influencia de la butilamina.

Si en primer lugar, estudiamos con un poco de detalle la mezcla de butilamina con tetradecanol, observamos que los puntos de mayor espaciado son los que corresponden a los contenidos de butilamina de 80% y 90% con un valor máximo de 30 \AA , o sea, $5,5 \text{ \AA}$ superior al obtenido para la butilamina pura. Esto solo parece justificable, atribuyendolo, a la presencia del alcohol con una cadena más o menos erguida. Este sistema, se comporta de manera muy diferente a los estudiados anteriormente, ya que en los sistemas en los que se trabaja con hexilamina los espaciados máximos se obtienen para los puntos con

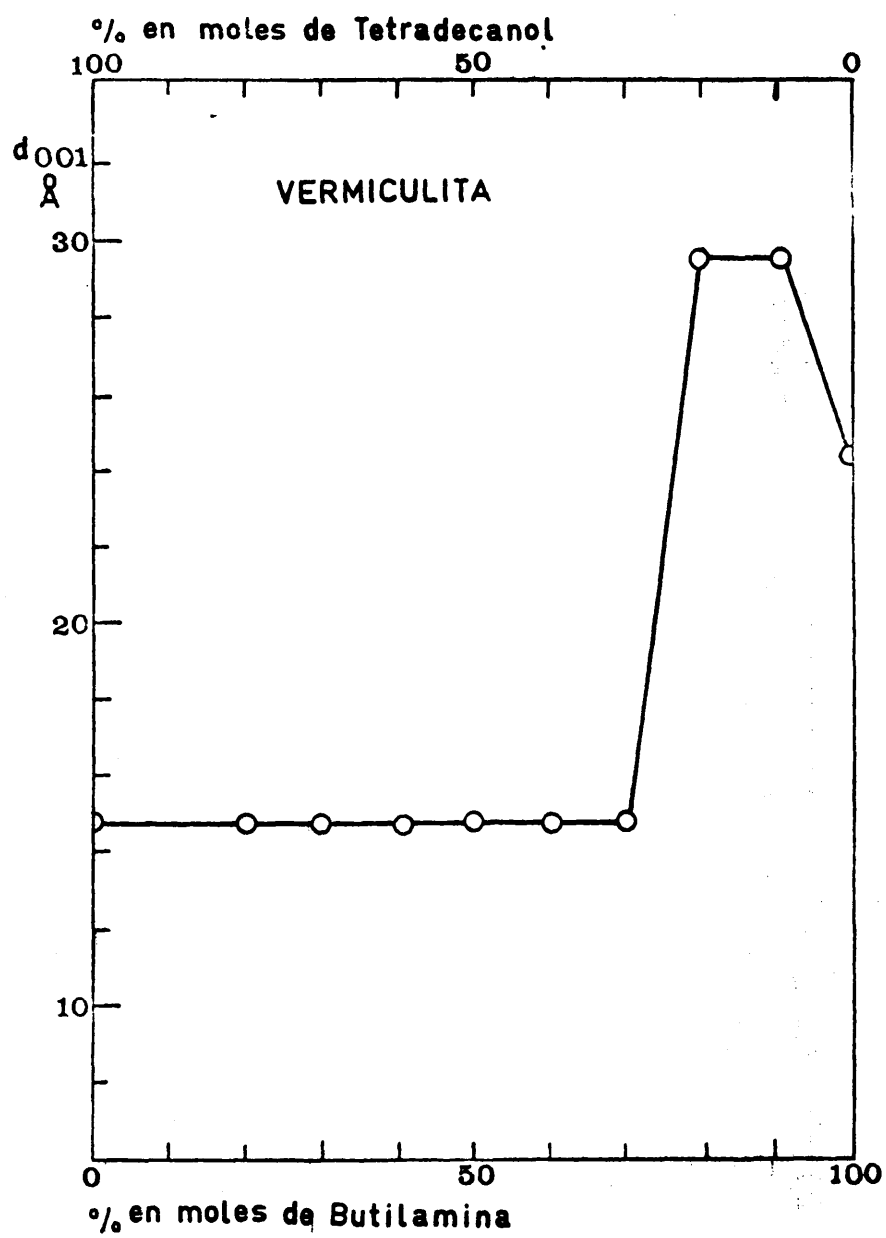


Fig.29

un bajo contenido de amina, mientras que, en este sistema, el valor máximo del espaciado, se obtiene para un contenido de butilamina del 80 por ciento.

Si construimos los modelos a escala de las moléculas que intercienden en la mezcla, o sea, butilamina y tetradecanol, se puede comprobar, que las moléculas (según se muestra en las figuras 11 a 15) sin romper los enlaces, pueden girarlos y ocupar mucho menos longitud de la que correspondería si estuviera su cadena estirada. Se puede comprobar que sin aumentar mucho el volumen ocupado, puede en el caso del tetradecanol y como límite superar tan solo alrededor de $2,5 \text{ \AA}$, aproximadamente la longitud de la cadena de butilamina. Como la diferencia entre el espaciado correspondiente a la amina pura es de $24,21 \text{ \AA}$ y el del máximo espaciado obtenido es de $29,43 \text{ \AA}$, resulta que ésta diferencia de $5,22 \text{ \AA}$ puede suponerse debida a la presencia del alcohol en el espaciado interlaminar. Si tenemos en cuenta que una bicapa de cadenas de amina erguidas, son un equivalente aproximado a una cadena carbonada de ocho átomos, si la cadena de ácido octanoico se mete simplemente entre los espacios dejados por las cadenas de la amina que se encuentran erguidas, no puede esperarse una variación de más de $1 \text{ ó } 2 \text{ \AA}$, como máximo en el espaciado obtenido. La diferencia es del orden de 5 \AA podemos suponer, y ésta hipótesis concuerda con el dato experimental, y con la formación de una bicapa de moléculas erguidas con la cadena de alcohol

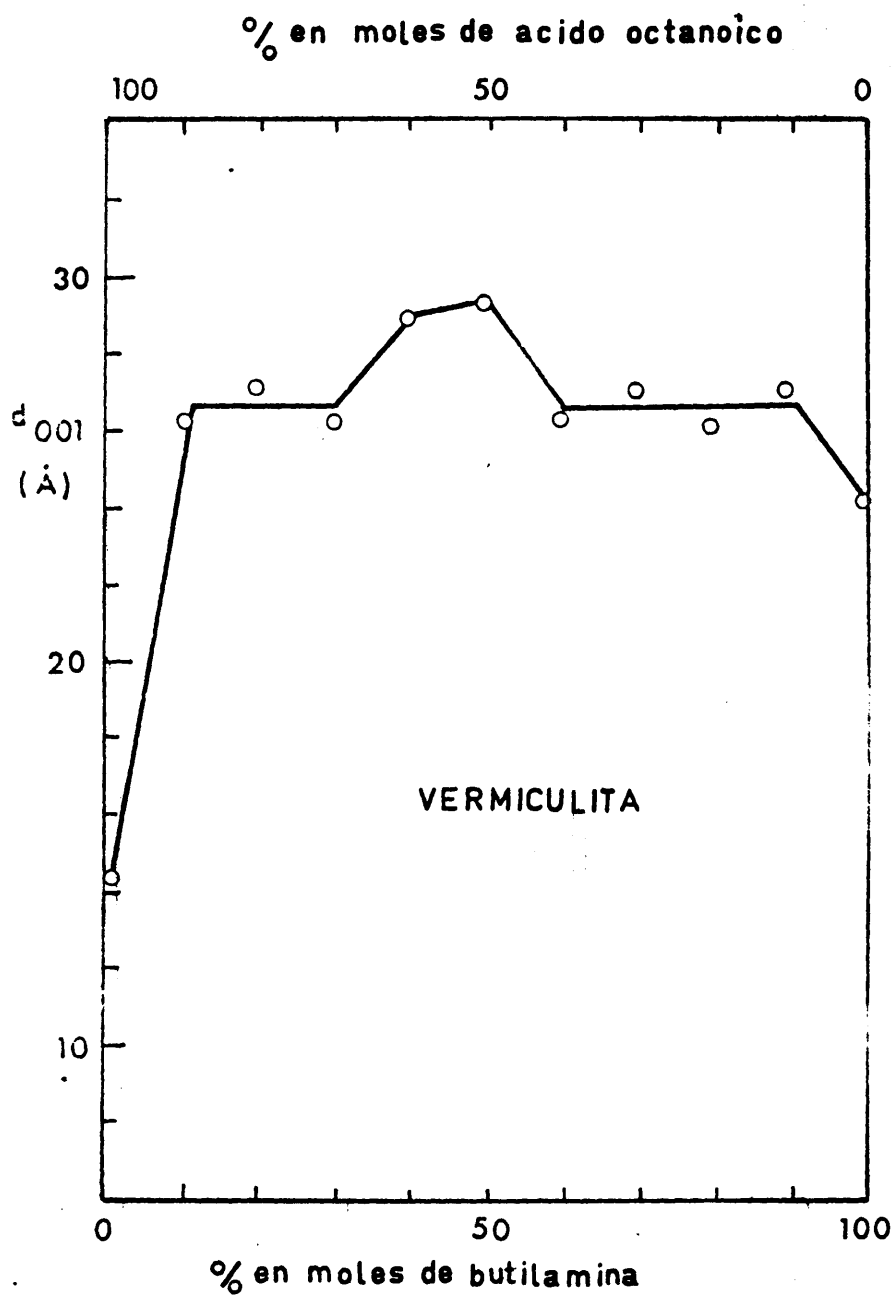


Fig 30



enfrentada a la de butilamina (ver Fig. 7) en la que se da la disposición ideal para la mezcla hexilamina-nonanol. Teniendo en cuenta este esquema, si consideramos los doce átomos de carbono que hay en total (o sea, los que tienen la cadena de alcohol más los de la amina), supone un aumento de 4 átomos de carbono que vienen a producir un incremento en el espaciado de $2,54 \text{ por } 2 = 5,08\text{\AA}$, que es del orden del aumento obtenido.

Los ángulos de inclinación de las cadenas calculadas para ésta mezcla son de $42^{\circ}11'$ (teniendo en cuenta la hipótesis 1) y de $30^{\circ}17'$ (teniendo en cuenta la hipótesis 2).

Por otra parte, hemos realizado el estudio de los espaciados, utilizando la misma amina (butilamina) con un ácido de cadena lineal de doble longitud a la de la amina (ácido octanoico), obteniendose un espaciado de $29,43 \text{\AA}$, para el punto de 40 por ciento de amina, que coincide con el mismo valor máximo de la mezcla con teradecanol.

En esta mezcla, si tenemos en cuenta la diferencia entre el espacio obtenido para el complejo con la amina pura ($24,21 \text{\AA}$) y para el punto de máximo valor en el espaciado (con un valor de $28,94 \text{\AA}$ y $29,43 \text{\AA}$), que corresponden a los puntos de contenido de amina del 40% y 50%, respectivamente), tenemos que la diferencia de 4,73

TABLA XLIV. Espaciados d(ool) y ángulos de inclinación de las cadenas de las moléculas
para el sistema Vermiculita Butilamina-Acido Octanoico.

| Punto con porcen- taje amina de: | Espaciado experi- mental en Å. | Δ | Angulo calculado con: | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------|-----------------------|-------------|
| | | | Hipótesis 1 | Hipótesis 2 |
| 10% | 26,24 | 16,84 | 44° 4' | 60° 48' |
| 20% | 27,17 | 17,77 | 47° 13' | 67° 7' |
| 30% | 26,24 | 16,84 | 44° 4' | 60° 48' |
| 40% | 28,94 | 19,54 | 53° 49' | - |
| 50% | 29,43 | 20,03 | 55° 49' | - |
| 60% | 26,24 | 16,84 | 60° 47' | 60° 48' |
| 70% | 27,17 | 17,77 | 47° 13' | 67° 71' |
| 80% | 26,24 | 16,84 | 44° 4' | 60° 48' |
| 90% | 27,17 | 17,77 | 47° 13' | 67° 7' |

y $5,22 \text{ \AA}$, solo se puede justificar con la presencia de una bicapa de moléculas de alcohol erguidas y con las cadenas de alcohol frente a frente a lo que corresponde un ángulo de inclinación de las cadenas, del orden de $53^{\circ}49'$ y $55^{\circ}49'$ respectivamente.

El resto de los puntos, cuyo espaciado es superior al valor obtenido para el caso de la formación del complejo, solo con la amina, muestran también la penetración del ácido, ya que no puede justificarse de otra manera, la aparición de un espaciado de mayor valor que el que corresponde al de la amina pura. Las inclinaciones posibles de las cadenas, varían según consideremos como posibles las disposiciones de las hipótesis número 1 ó 2. Los valores de los ángulos que se obtienen, se da en la Tabla XLIV.

IV.2.1. SISTEMAS FORMADOS POR LAS MEZCLAS DE HEXILAMINA-ALCOHOLES DE C_8 A C_{12} ATOMOS DE CARBONO UTILIZANDO COMO SUSTRATO LA MONTMORILLONITA.

En todas las gráficas de las mezclas con los alcoholes (octanol a dodecanol) y hexilamina utilizando como sustrato la montmorillonita, se aprecia una gran similitud. Los espaciados obtenidos se pueden clasificar en dos grupos bien definidos. Un primer grupo lo forman los valores que

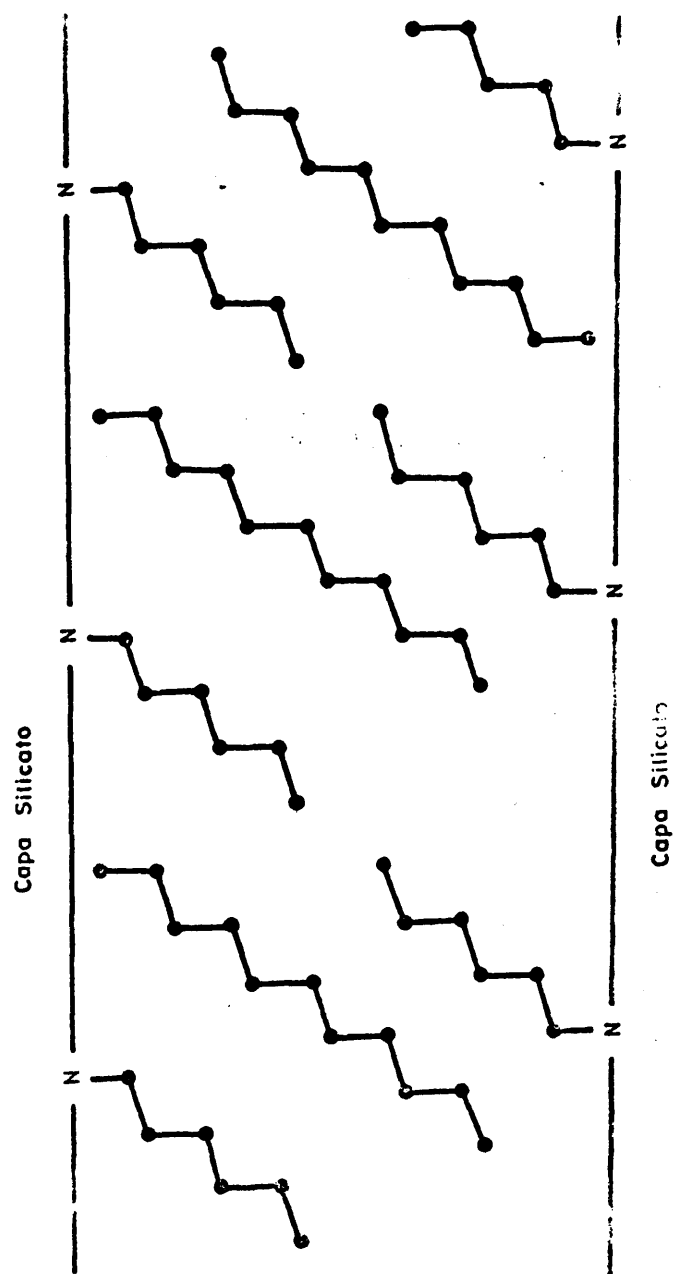


Fig. 31 : Disposición idealizada de una doble capa en el complejo de las mezclas hexilamina - alcoholes sorbidas en montmorillonita.

coinciden con el espaciado del punto de contenido 100% de hexilamina, valor del orden de $27,17 \text{ \AA}$, y un segundo grupo formado por el conjunto de puntos cuyo espaciado es del orden de $13,79 \text{ \AA}$. Entre éstas dos series de valores bien definidos, no hay unos intermedios que marquen una transición, sino por el contrario, se produce un salto cuya diferencia es de 13 \AA entre un grupo y otro grupo de valores.

En la mezcla hexilamina-dodecanol hay una variación en el espaciado basal, que se produce en el punto con un contenido de amina del 60% en lugar de en el punto de contenido de amina del 50%, como en los otros sistemas. En éstas mezclas, con el sustrato montmorillonita, la presencia del alcohol en la superficie interlaminar no se pone de manifiesto por un aumento de valor en el espaciado basal con respecto al complejo con hexilamina pura, pero su presencia puede deducirse por la existencia de las dos series de valores diferentes que se obtienen antes y después del punto de contenido de amina del 50%.

La presencia de cadenas de alcoholes, se puede justificar teniendo en cuenta el esquema propuesto por Walker (52), para la disposición de doble capa de los iones n-alquilamonio con la presencia de amina en los huecos intersticiales fig. 31.

Este mismo esquema, es posible, tenerlo en cuenta en las mezclas de aminas alcoholes utilizando como sus

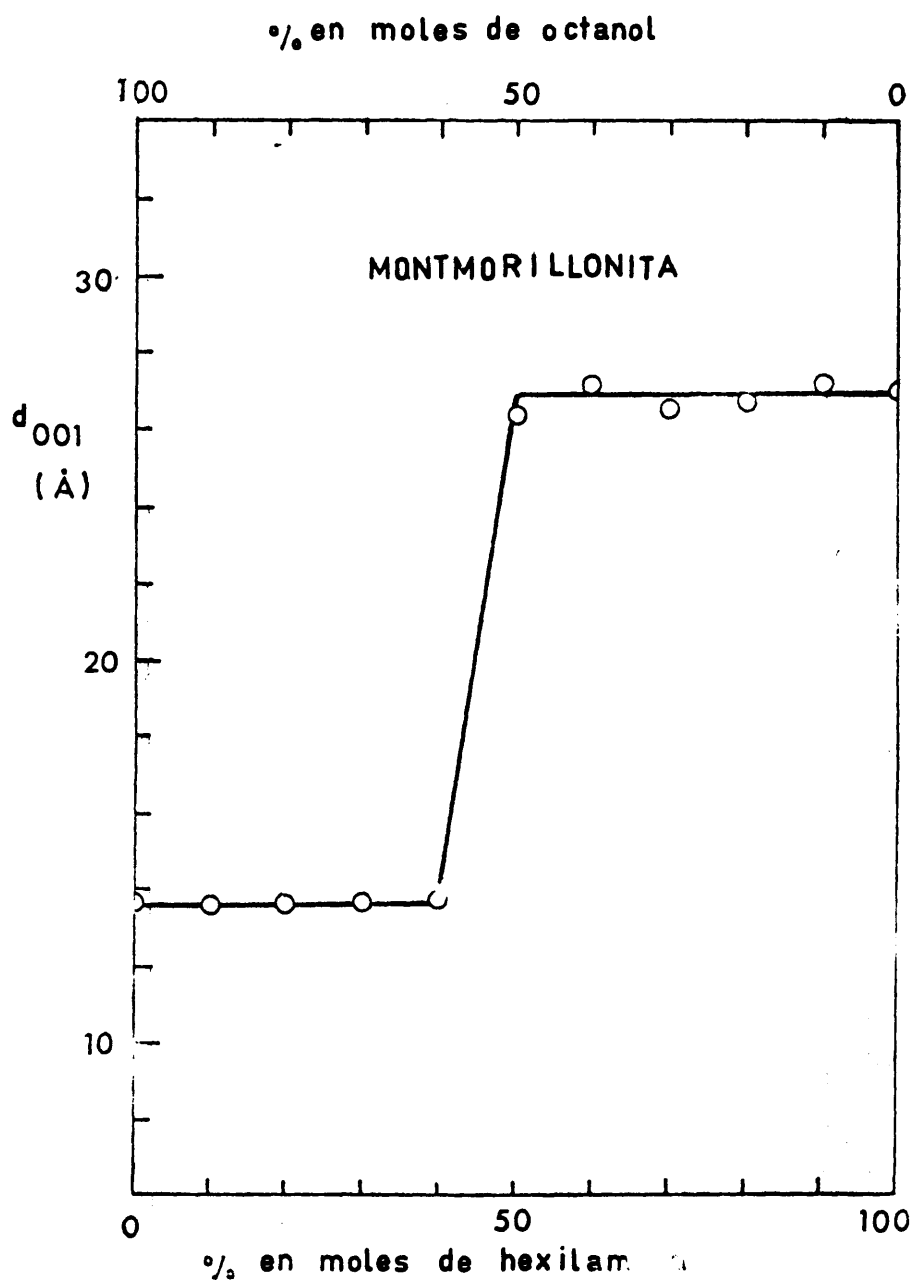


Fig.32

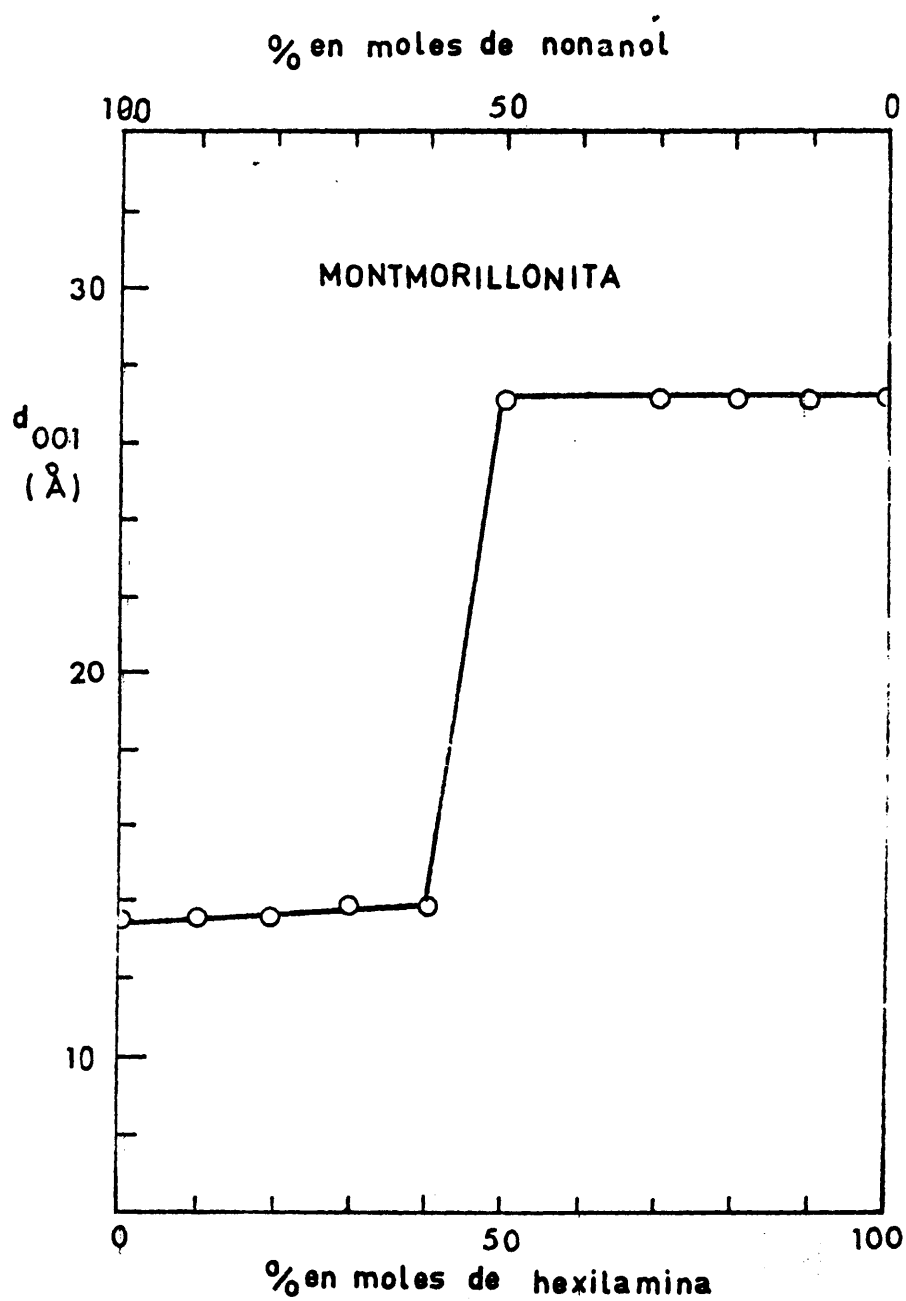


Fig.33

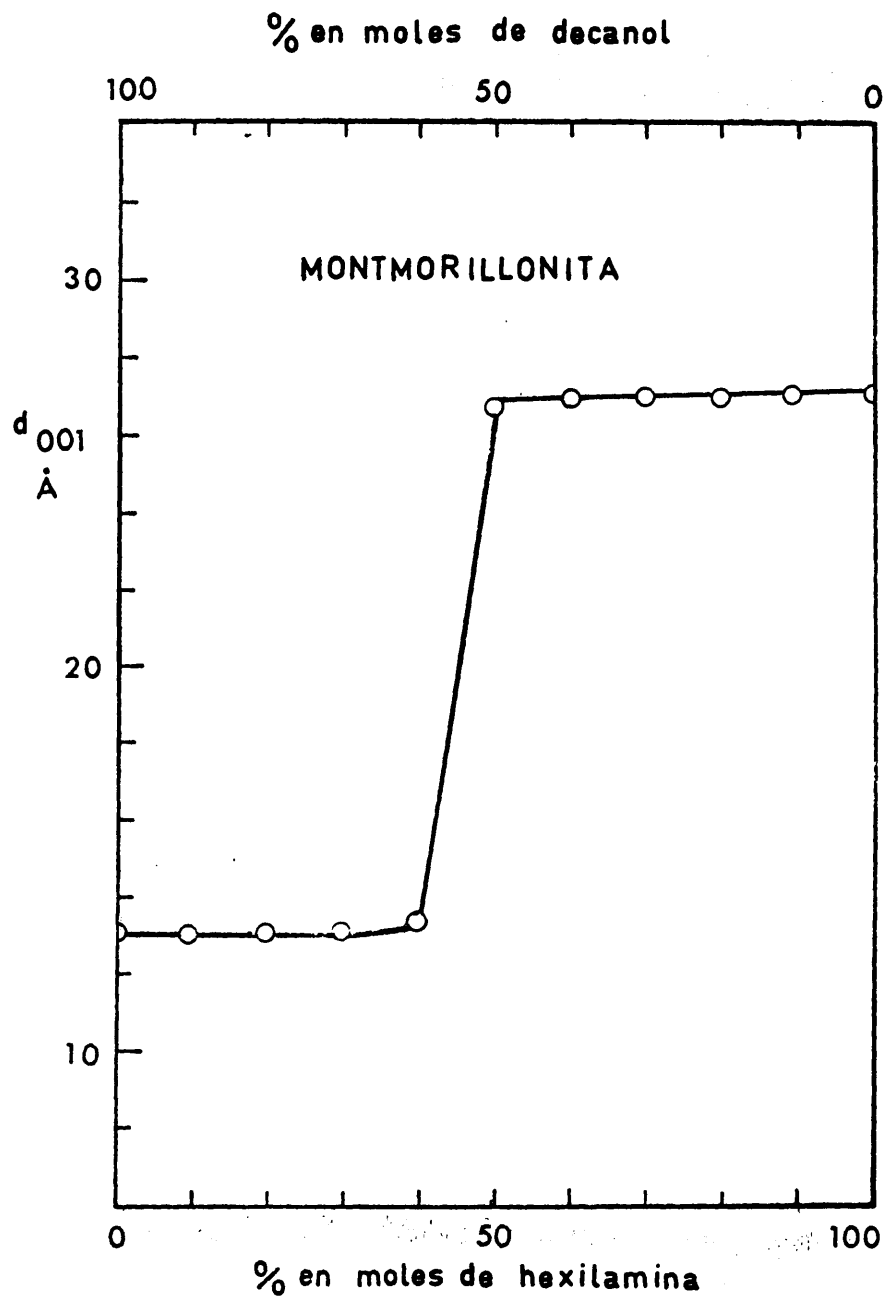


Fig 34

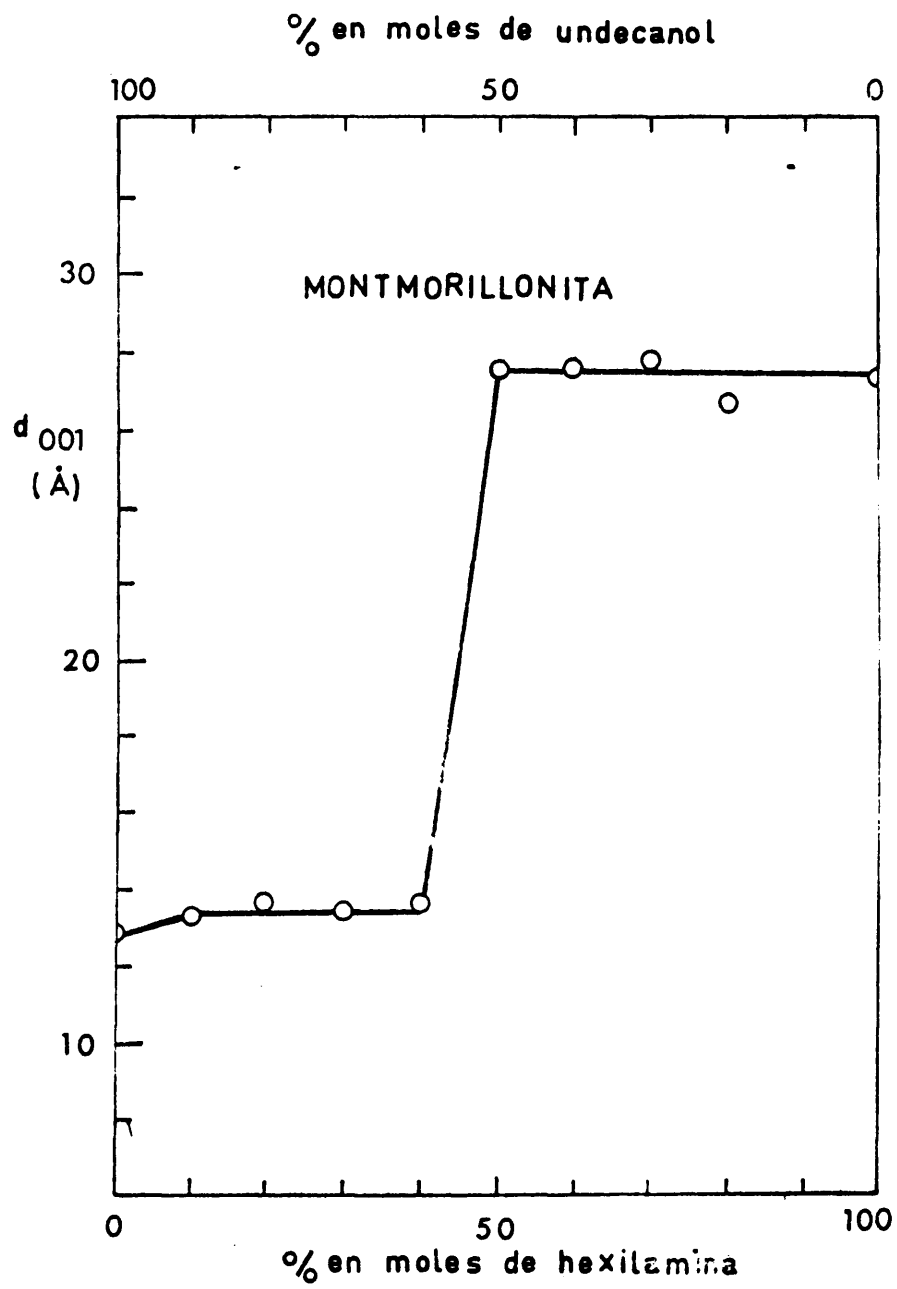


Fig.35

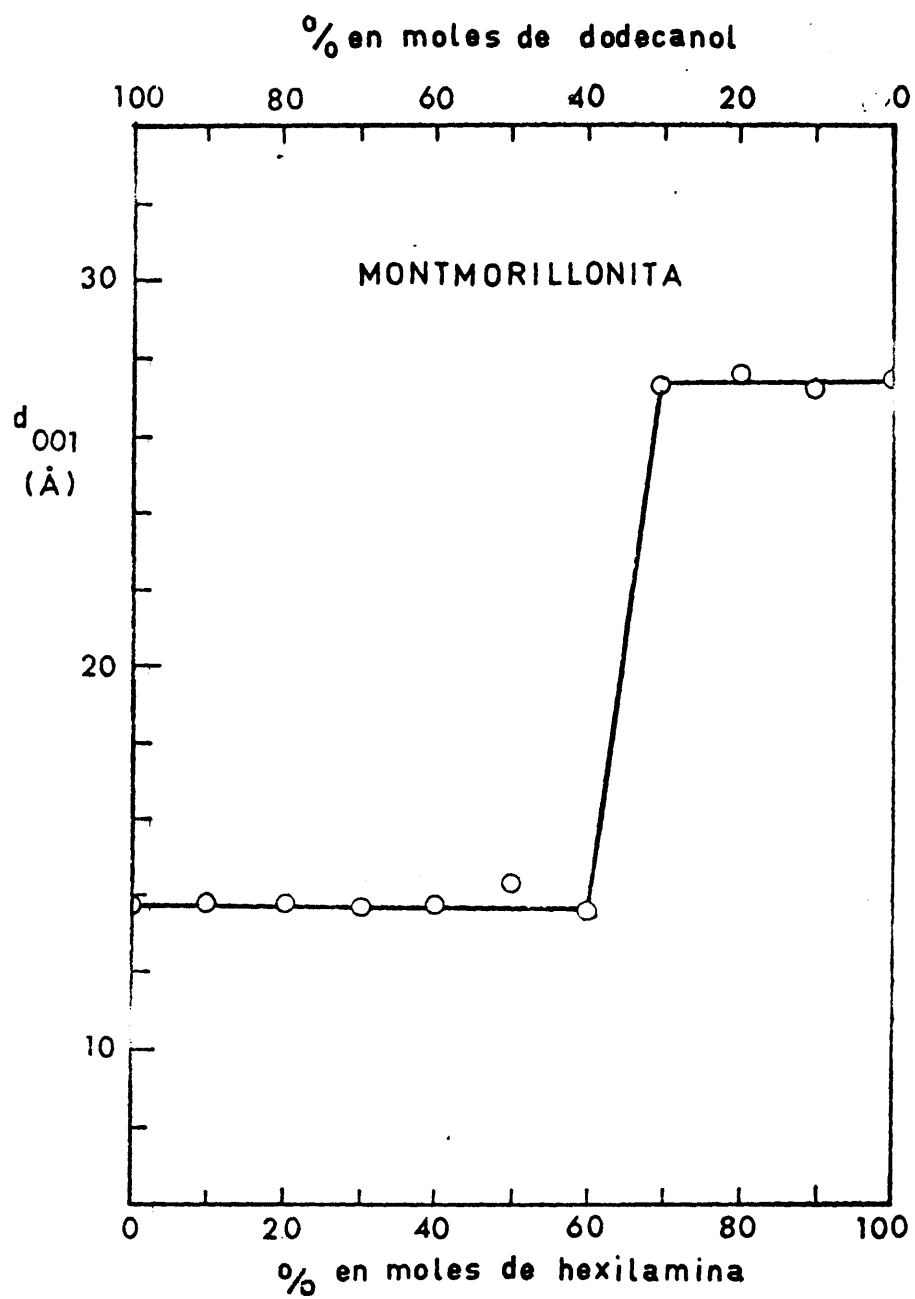


Fig.36

trato montmorillonita. En el, los alcoholes pueden ocupar estos huecos, entre las cadenas de las aminas, con lo cual, no se vería afectado el valor obtenido para los puntos a partir de 50% de amina y que coincidiría con el del complejo formado por la montmorillonita y la amina pura. Con ésta posibilidad, puede explicarse que el espaciado no aumenta hasta un determinado valor, ya que si la presencia del alcohol fuese indiferente, el espaciado debería ser del orden del valor obtenido con la amina desde el primer punto. Esta disposición, la podemos apreciar en el esquema de la figura 31.

IV.2.2 Sistemas formados por las mezclas de octilamina-decanol y octilamina-undecanol, utilizando como sustrato la montmorillonita.

Con el sustrato montmorillonita, también se ha estudiado las mezclas con octilamina-decanol octilamina-undecanol. Su comportamiento no difiere del obtenido para el sistema formado por las mezclas con los mismos alcoholes pero con la hexilamina.

Las dos series de valores, con un espaciado del orden de $14,0 \text{ \AA}$, para los puntos comprendidos entre el 10% y 40% de amina, y del alrededor de $30,5 \text{ \AA}$ para los puntos entre 50% y 90%, también se presentan en el caso de

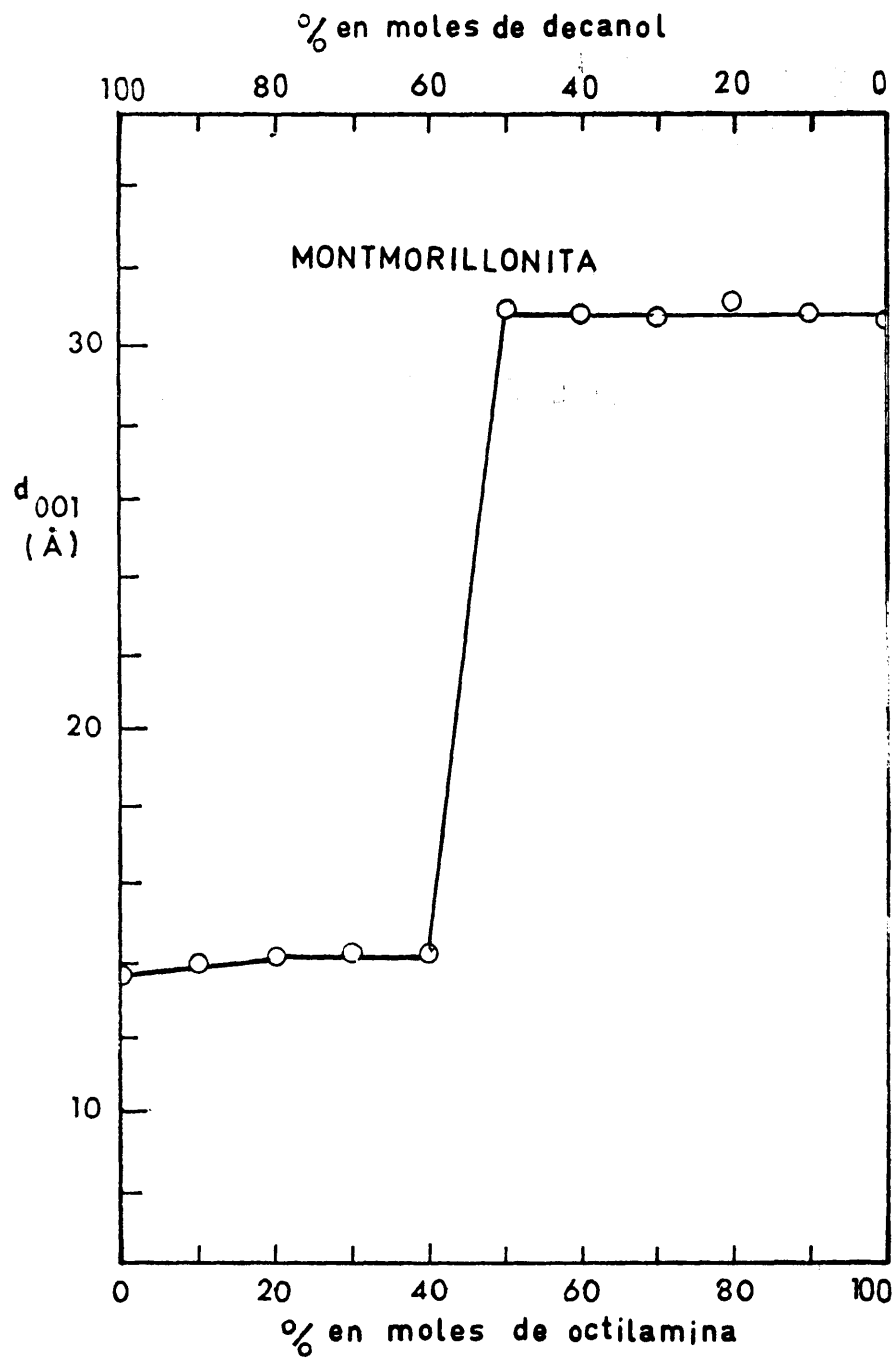


Fig.37

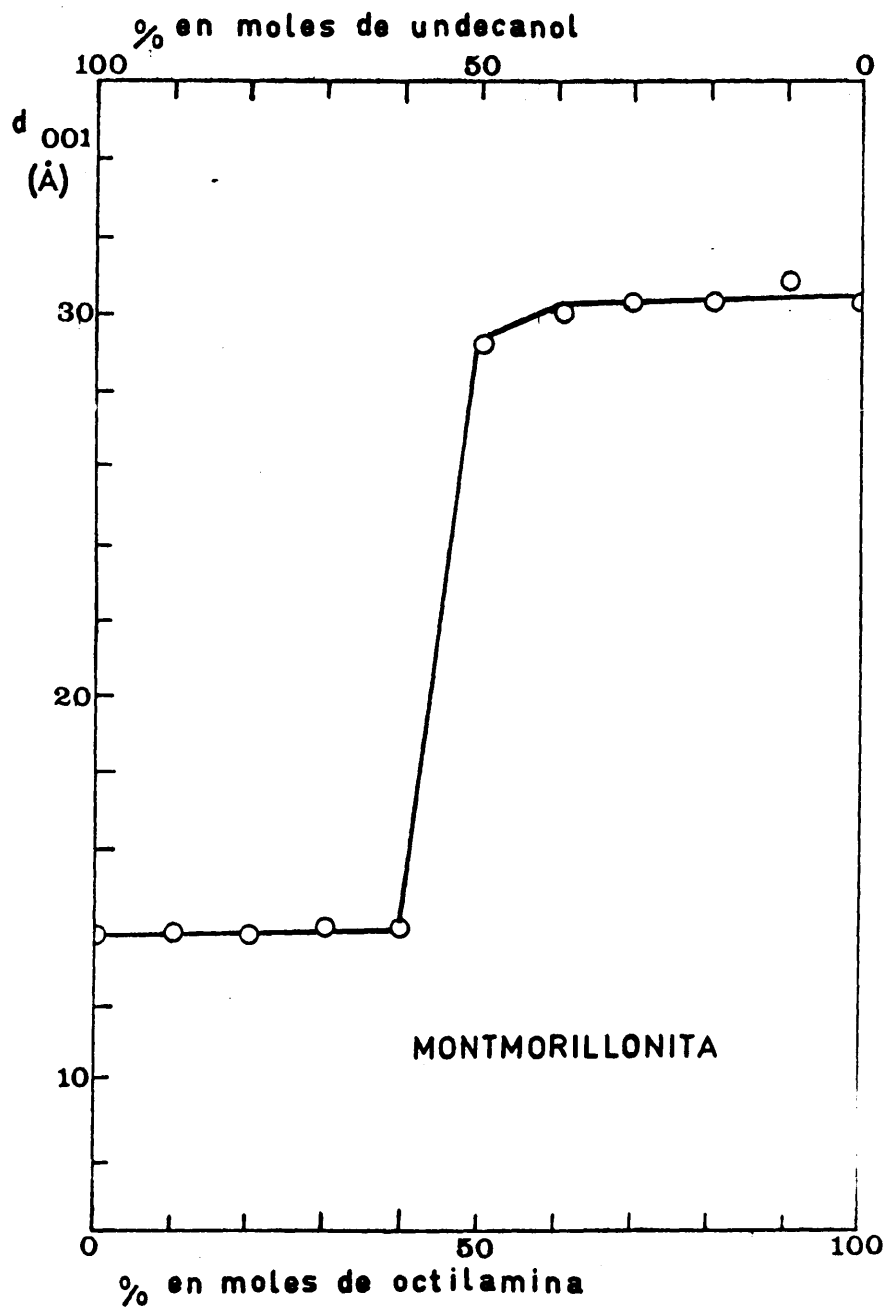


Fig.38

las mezclas con octilamina.

Los valores de más alto espaciado, tienen un incremento de éste con respecto al mismo punto de la mezcla de 3,54 Å (para el caso de la mezcla de decanol con hexilamina) y de 2,54 Å, para la mezcla undecanol y hexilamina.

Para estos sistemas, se pueden considerar válidos los supuestos dados para el caso de las mezclas con hexilamina alcoholes vistos en el apartado anterior, Atribuyendo se el aumento en el espaciado, al mayor número de átomos de la cadena carbonado de la amina (ocho átomos en éste caso).

IV.2.3. Sistemas formados con las mezclas de hexilamina ácidos orgánicos de cadena lineal de C_8 a C_{12} átomos de carbono utilizando como sustrato la montmorillonita.

Si se comparan los valores obtenidos en las mezclas de hexilamina y ácidos orgánicos de ocho a doce átomos de carbono utilizando como sustrato la montmorillonita; con la serie de valores experimentales que corresponden a las mismas mezclas, pero con el sustrato vermiculita, se observa una gran diferencia en los datos obtenidos. En el segundo caso, el valor máximo del espaciado, se presenta para los puntos de contenido de amina del 10, 20, 30 y 40 por ciento, con un

valor comprendido entre 29 \AA y 32 \AA , mientras que en el sistema con montmorillonita, tiene un valor el espaciado obtenido para éstos puntos, del orden de 14 \AA .

Si, por otra parte, comparamos éstos resultados con los de la montmorillonita hexilamina-alcoholes, se observa similitud en la primera parte de las gráficas, estableciéndose la diferencia, a partir del punto de contenido en amina del 40%, para el que se obtiene, en el caso de la mezcla con los ácidos orgánicos, espaciados de mayor valor que el correspondiente a la amina pura.

En el sistema hexilamina ácido octanoico, la primera parte de la gráfica (Fig. 39) hasta el punto 50%, es común a la obtenida en las mezclas con alcoholes (usando el mismo sustrato, o sea, la montmorillonita). En los puntos del 70 y 80 por ciento de amina, se obtiene un espaciado basal más bajo que el de la amina pura, (o sea, $25,6 \text{ \AA}$ y $22,85 \text{ \AA}$) y esto, solo se puede explicar teniendo en cuenta la presencia del ácido.

Para el sistema hexilamina-ácido nonanoico, los puntos de 10% a 40% de amina, tienen un valor del espaciado similar al caso anterior. Con el espaciado obtenido para éstos puntos de $14,57 \text{ \AA}$, solo se puede suponer la formación de un complejo con las cadenas alquílicas paralelas a la capa del silicato. El punto del conteni-

do de amina del 60%, tiene un valor de $1,77 \text{ \AA}$ superior al obtenido para el complejo de hexilamina pura. Si comparamos éste sistema con el anterior, vemos que los puntos de contenido de amina del 60 al 90 por ciento, tienen un valor superior a dichos valores y se puede interpretar como debido a la presencia del ácido que se introduce en el espaciado interlaminar.

En la mezcla hexilamina-ácido decanoico, se acentúa la tendencia observada en el sistema anterior. El punto correspondiente al valor del contenido de amina del 50% supera en $1,0 \text{ \AA}$ al del valor formado con la hexilamina. Este valor es inferior al del sistema anterior en $0,8 \text{ \AA}$, pero teniendo en cuenta la posición más contraída que puede adoptar la cadena alquílica (12), que ya se ha explicado en apartados anteriores, se puede explicar con facilidad.

Para el sistema hexilamina-ácido undecanoico aún no apartándose de las líneas generales de los resultados obtenidos para ésta mezcla, se aprecian diferencias más pronunciadas.

El tramo de espaciado correspondiente a la formación de complejos con la cadena alquílica paralela a la capa del silicato, se ha reducido a tres puntos de éste caso. Siendo el punto de máximo espaciado el correspondiente a la relación 40% de amina con un valor que supera en

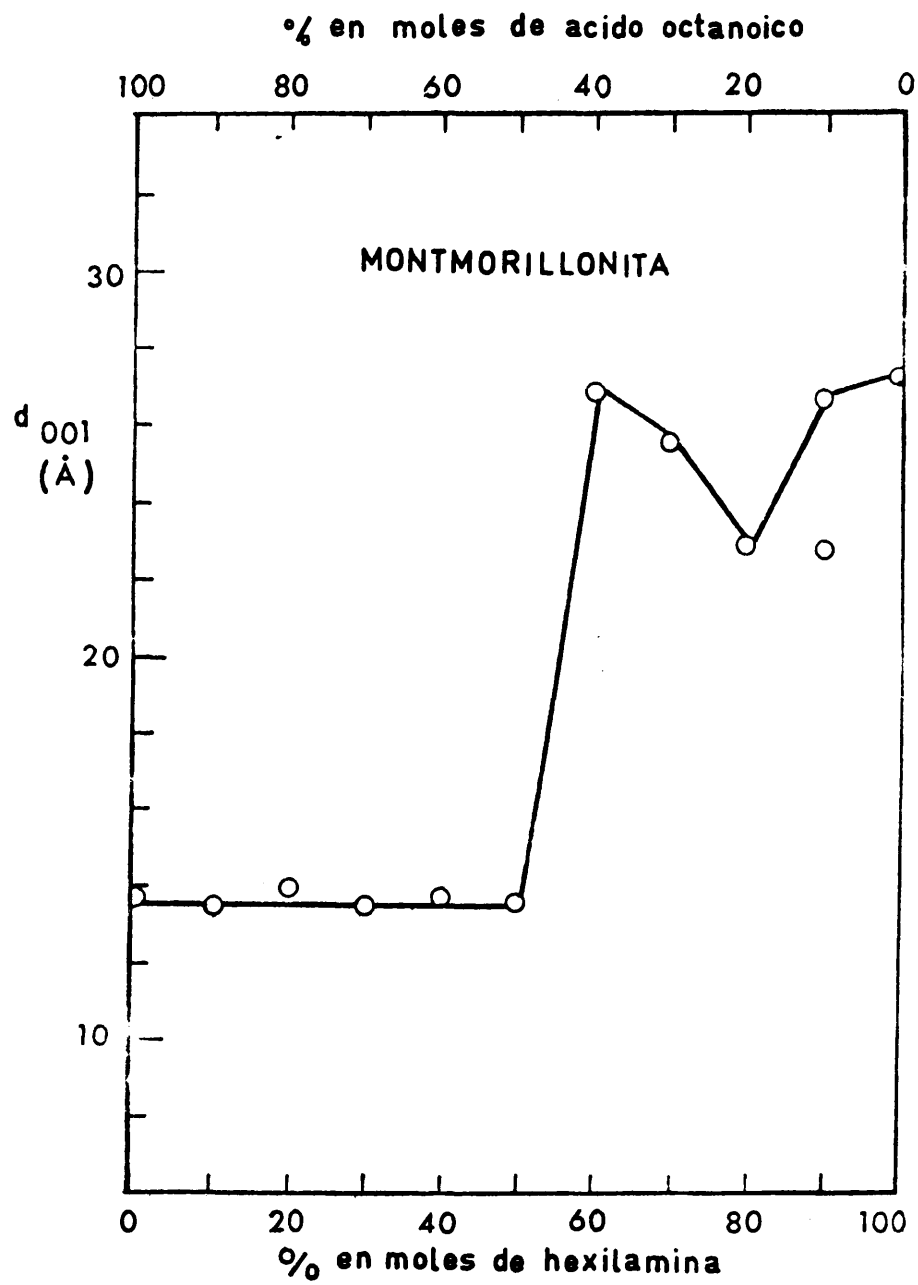


Fig .39

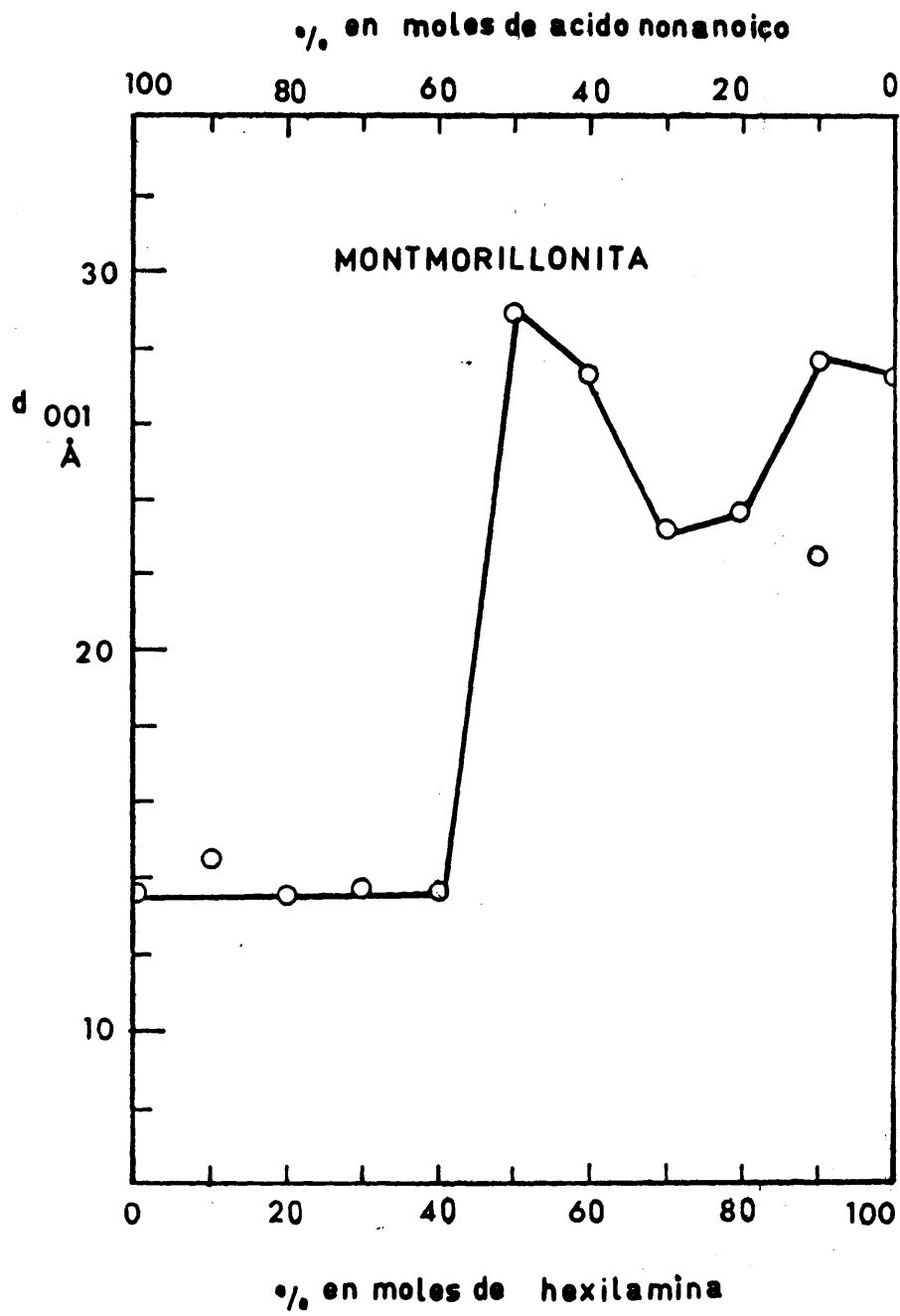


Fig.40

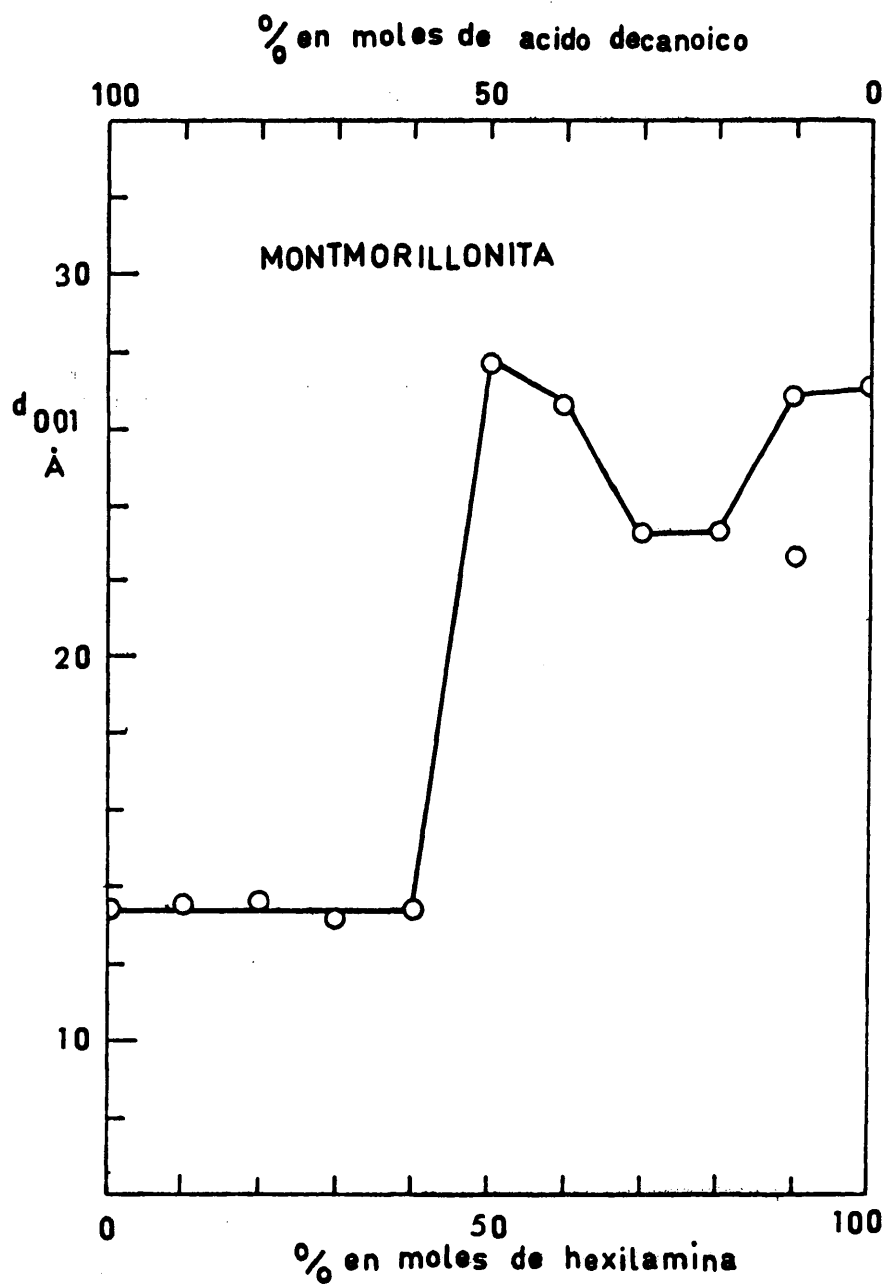


Fig.41

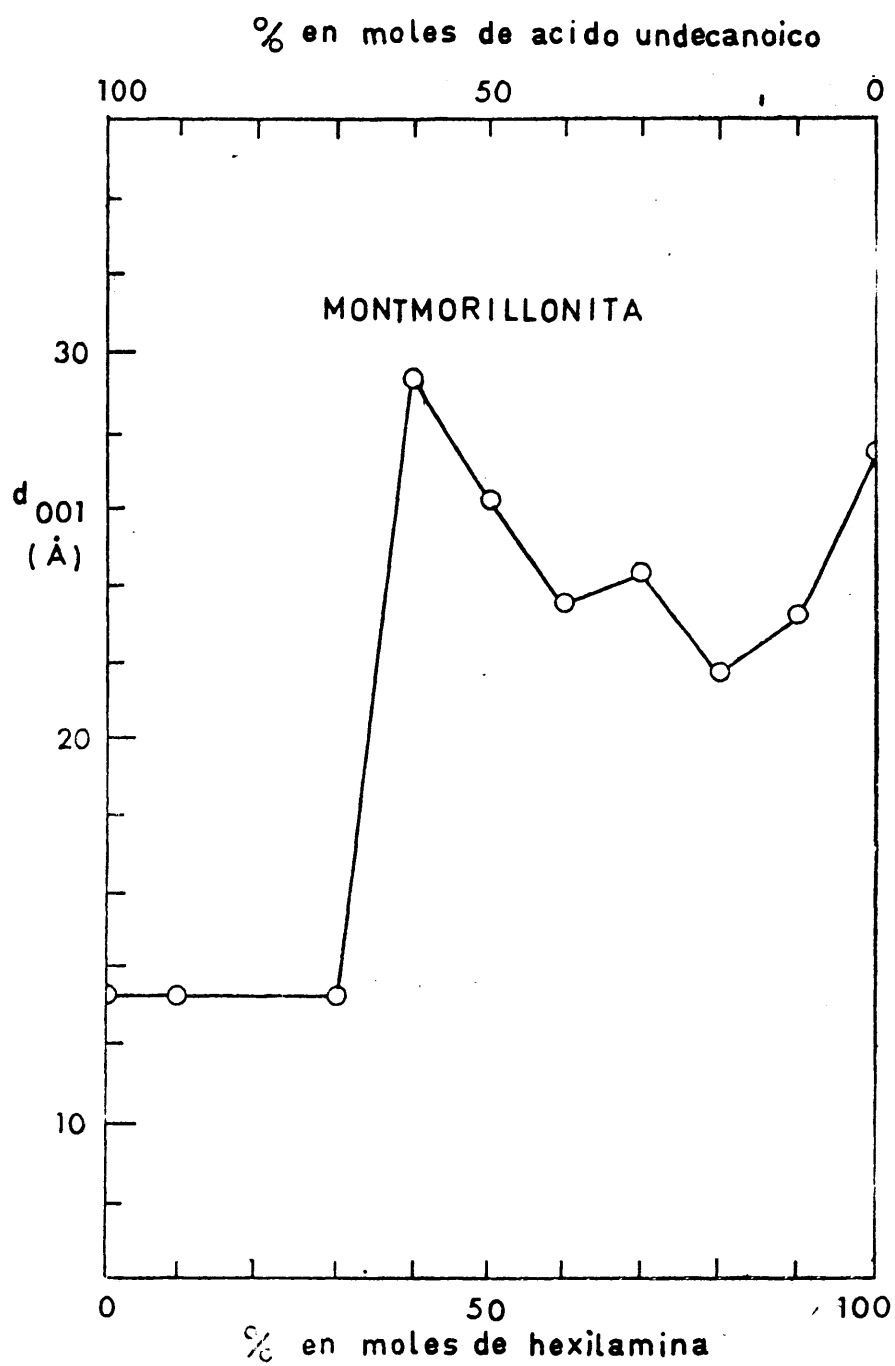


Fig 42

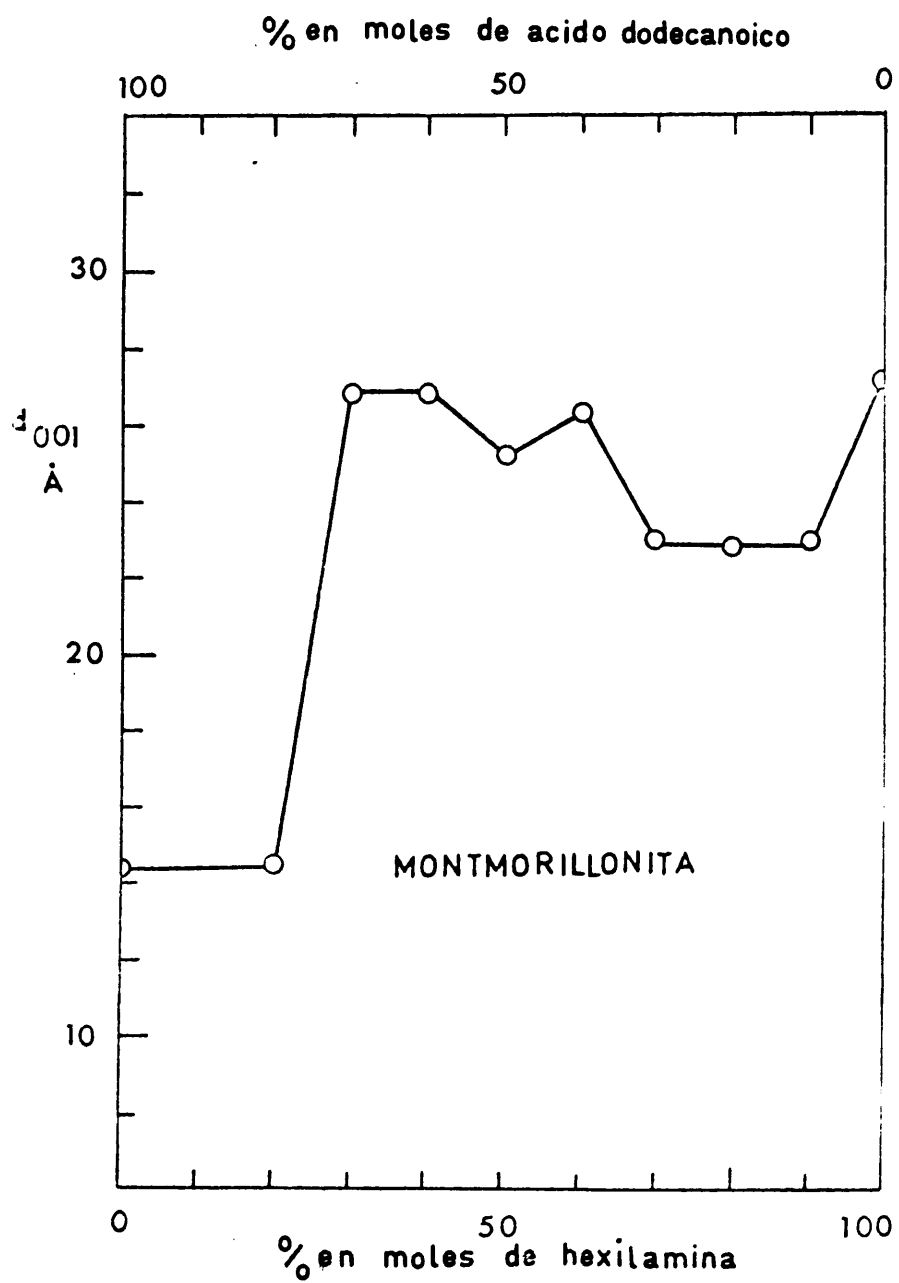


Fig.43

2,6 Å, al del complejo formado por la hexilamina. El resto de los puntos del 50 al 90 por ciento, están 1 Å más bajos que los correspondientes a los sistemas anteriores.

En cuanto al sistema de hexilamina-ácido dodecanoico, se aprecia que es muy similar a los casos anteriores.

En éste sistema, ya no obtenemos un espaciado mayor valor al del complejo formado por la amina pura, lo que puede deberse a la mayor longitud de la cadena parafínica del ácido en comparación con la de la misma.

IV.2.4. Estudio de los sistemas formados por la butilamina-ácido octanoico y butilamina-tetradecanol, utilizando como sustrato, montmorillonita.

El complejo de butilamina con la montmorillonita, da un espaciado de 24,21 Å, si a éste valor le restamos el correspondiente al sustrato 9,5 Å (94) nos queda el valor debido a las cadenas de amina, o sea, 14,71 Å. Esta diferencia en el valor del espaciado, solo puede atribuirse a una doble capa con las cadenas de las aminas erguidas respecto a la capa del silicato.

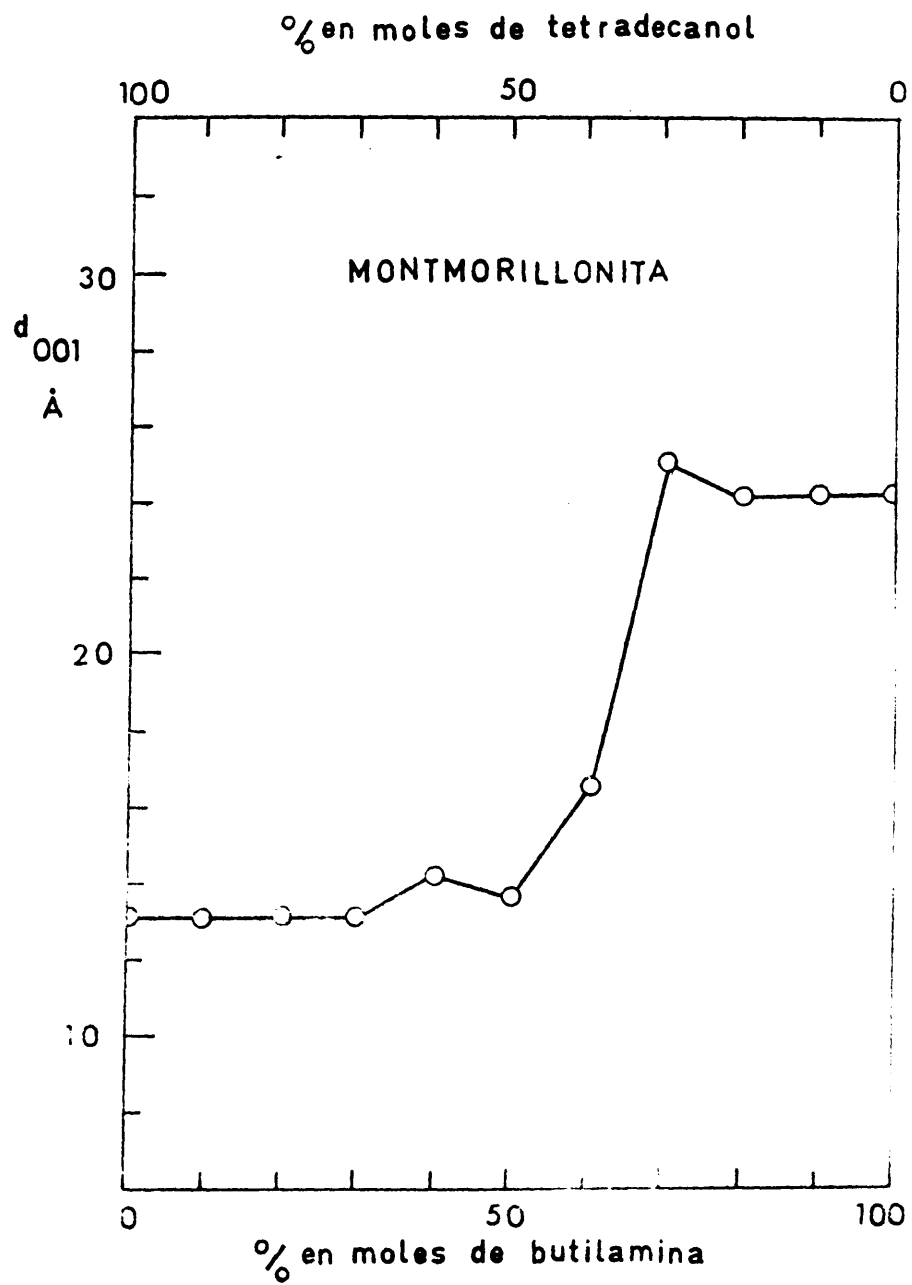


Fig.44

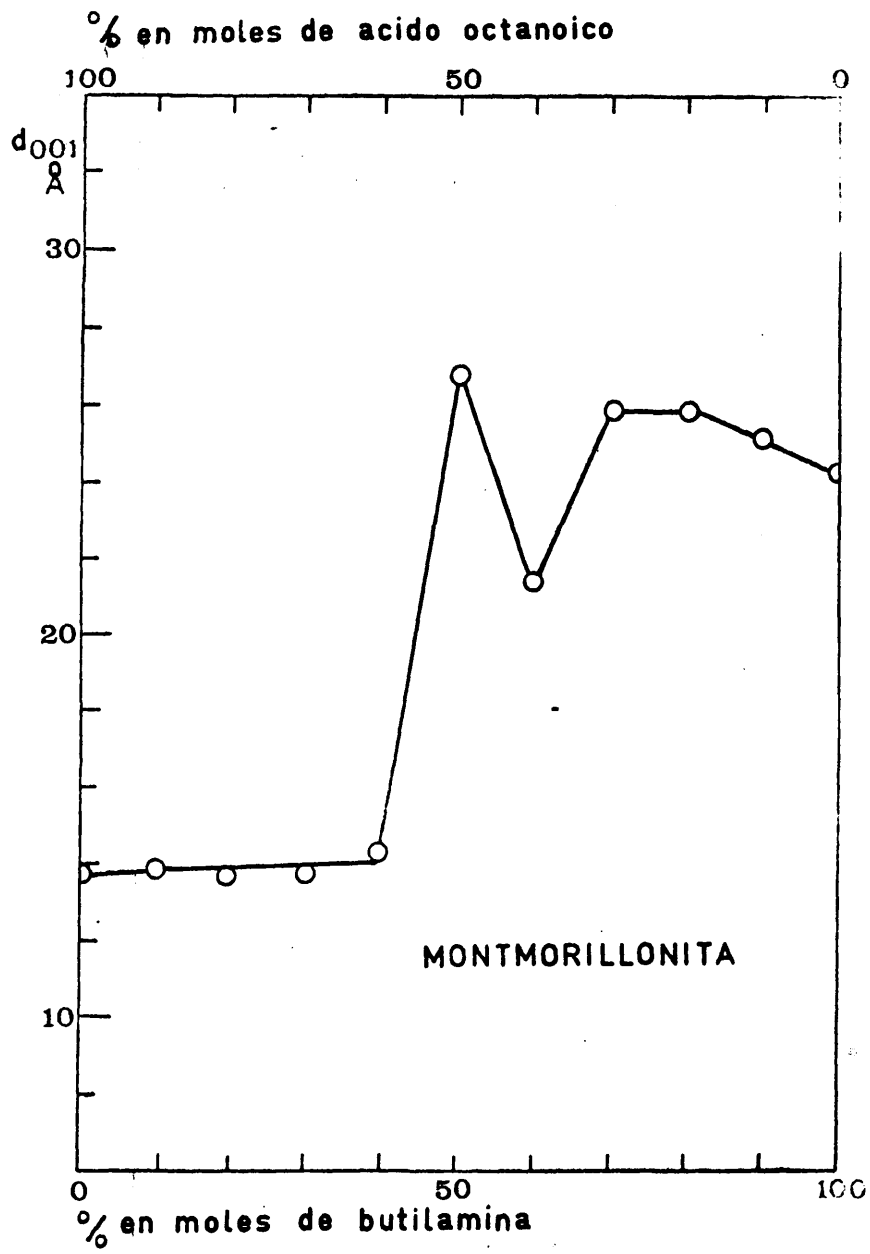


Fig.45

En realidad, la gráfica obtenida para la mezcla de butilamina-ácido octanoico, no difiere en líneas generales, con los obtenidos para los sistemas con el mismo sustrato (montmorillonita) y la hexilamina. Un aumento brusco del espaciado de $8,45 \text{ \AA}$ se produce al pasar del punto de 40 por ciento al punto de 50%. A partir de éste valor, se obtiene la diferencia del espaciado con respecto al complejo de la amina pura ($22,6 \text{ \AA}$) de $4,10 \text{ \AA}$, $3,26 \text{ \AA}$, $3,26 \text{ \AA}$ y $2,46 \text{ \AA}$, para los puntos de contenido de amina del 50, 70, 80 y 90 %.

Este aumento, con respecto al de $24,21 \text{ \AA}$, solo puede explicarse por la presencia dentro del espaciado interlaminar de moléculas de ácido octanoico.

En el caso de la butilamina-tetradecanol, los datos obtenidos, tienen una gran similitud con los correspondientes a las mezclas con hexilamina, si bien la variación del espaciado de $7,73 \text{ \AA}$, se produce entre los puntos de 60 y 70% de contenido de amina.

En éste sistema, solo se supera el valor $24,21 \text{ \AA}$ para el punto de contenido de amina del 70% en un valor de $1,28 \text{ \AA}$, que se puede atribuir a la presencia del ácido octanoico en el espacio interlaminar.

IV.3.1. RESULTADOS OBTENIDOS POR EL ESTUDIO CON EL MICROS-
COPIO ELECTRONICO DE LOS MATERIALES OBTENIDOS EN EL
TRATAMIENTO QUIMICO DE LA VERMICULITA DE BENI-BUXERA

A continuacion vamos a estudiar mediante el empleo de la técnica de microscopía electrónica, los productos inicial y resultante del tratamiento de la vermiculita de Beni-Buxera con cloruro de tionilo; asimismo el material obtenido al tratar con bromuro de fenilmagnesio el material obtenido anteriormente del tratamiento con cloruro de tionilo.

DESCRIPCION DE LOS MATERIALES OBSERVADOS

Del estudio realizado, se han seleccionado las fotografías más interesantes, en las que se pone de manifiesto las diferentes morfologías de los materiales objeto de éste trabajo.

- Vermiculita de Beni-Buxera.- En la Fig. 46 se observa una buena preparación del material que hemos empleado como punto de partida para las reacciones de tipo orgánico que se han realizado. En el monocristal de vermiculita, se aprecian con nitidez los bordes de las láminas. En la muestra que tenemos se deduce, por simple examen que se trata de un material natural de buena calidad, con cristales grandes y bien formados, de morfología más o menos

regular y el conjunto de la preparación presenta un aspecto similar al de la fotograffa, y, por tanto, ésta puede considerarse como representativa. La difracción de electrones de dicho material se muestra en la Fig. 52. La simetría hexagonal propia de los silicatos, se aprecia en la disposición de las manchas, siendo los puntos correspondientes al primer y tercer anillo más intensos que los del segundo.

- Vermiculita tratado con cloruro de tionilo. - Las fotografías del microscopio electrónico, Fig. 47 y 48 correspondientes a esta vermiculita Beni-Buxera, tratada con cloruro de tionilo tienen un gran parecido con la muestra natural. Se nota ya el ataque a que ha sido sometida, por la aparición de enrollamientos ó entubamientos en los bordes de las láminas, típicos del ataque químico. El material, en general, según se observa, es de menor tamaño que el de partida.

- Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio (Magnesiano de Grignard). - En la vermiculita tratada con un magnesiano de Grignard, se aprecia una estructura más dividida y fina como corresponde a un caso de fuerte transformación y ataque. Material de morfología muy diferente a la de las muestras precedentes.

En la Fig. 49, se aprecia un campo representativo de la muestra realizada sobre soporte de carbono. Se comple



Fig. 46 Fotografía al microscopio electrónico de la vermiculita del Beni-Buxera emplada como producto de partida para las reacciones orgánicas. Soporte de carbono.



Fig. 47 Campo observado mediante el microscopio electrónico de la vermiculita clorada. Soporte de carbono.

menta con la Fig. 50, que muestra un aspecto general, pero en éste caso la preparación se hizo sobre una película de Forward, soportada sobre una rejilla de cobre electrolítico. Un exámen más atento a éstas dos fotografías, parece indicar la existencia de tres grupos de materiales bien de finidos y de diferente hábito morfológico. Un grupo lo forma una estructura pequeña redondeada y globular cuya forma y tamaño relativos, se aprecian con todo detalle y nitidez en la Fig. 51, que hace recordar por su forma y distribución a la kaolinita de Kiara-Java (99) ó Ball Clay de Dorstshire (Inglaterra) (100). Otro tipo puede decirse que está formado por unas formas aciculares que pueden atribuirse a un material con fuerte entubamiento y que, por su morfología, hace recordar a una hectorita de Coudin (Francia) (101) ó a una halloysita de Vanwisjavlei (102). El grupo anterior, lo forman cristales de vermiculita más o menos atacadas.

En la Fig. 54 a, se ha seleccionado un cristal en el que se aprecia claramente el ataque químico de los reactivos orgánicos empleados en el tratamiento del material de partida. La zona enmarcada se amplió, realizándose sobre la difracción de electrones (Fig. 54b y 54c).

El fuerte entubamiento observado en la muestra, corresponde a una fuerte acción del magnesiano de Grignard. Se observan también las formaciones globulares y aciculares que hemos indicado en las fotografías anteriores (Fig.



Fig. 48 Aspecto general de la vermiculita de Beni-Buxera tratada con cloruro de tionilo. Soporte de carbono.

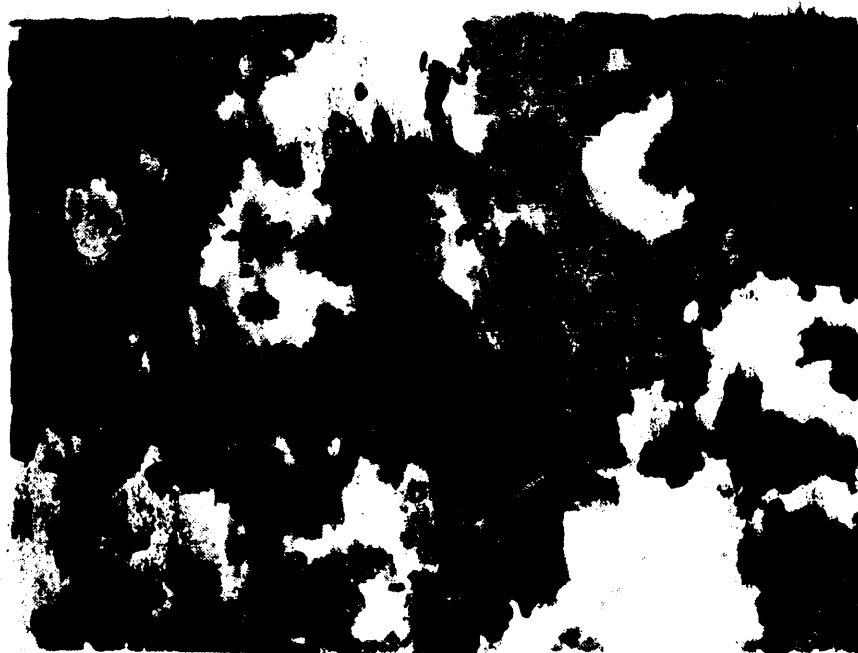


Fig. 49 Campo representativo correspondiente a una muestra de vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio. Soporte de carbono.



Fig. 50 Otro aspecto general de la muestra de vermiculita tratada (con bromuro de fenilmagnesio). Aumento 3.300. Soporte: película de Forward.

49, 50 y 51). Se aprecian, además, claramente, los cristales de la vermiculita muy alterados.

La ampliación nos hace notar mejor el fuerte enrollamiento de los bordes laminares, la formación de las agujas y los glóbulos.

Se examinaron también las muestras de los reactivos empleados para tener la seguridad de que los agrupamientos observados en la vermiculita fenilada se debían a transformaciones propias del material y no a un exceso de reactivo. El magnesiano de Grignard también fué examinado y su aspecto no tenía ninguna similitud con el que nuestros materiales presentan en las fotos de ellos obtenidas.

También se han observado las diferencias entre los bordes laminares del material de partida y del material obtenido después del tratamiento final y que aparecen en las Fig. 55 y 56.

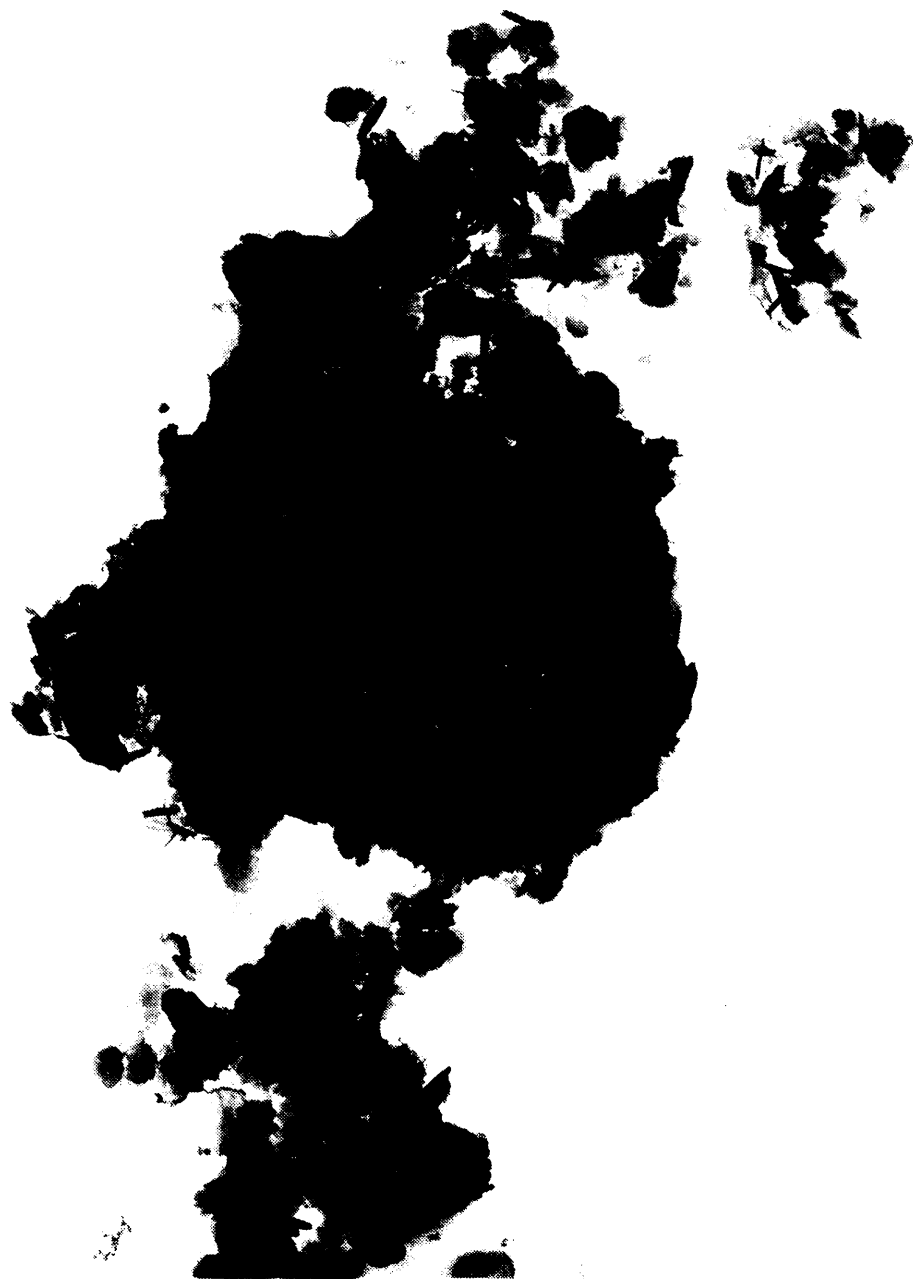


Fig. 51 Campo típico mostrando el aspecto representativo de la muestra tratada (con bromuro de fenilmagnesio), vista al microscopio electrónico. Aumento 3.300. Soporte: película de Forward.

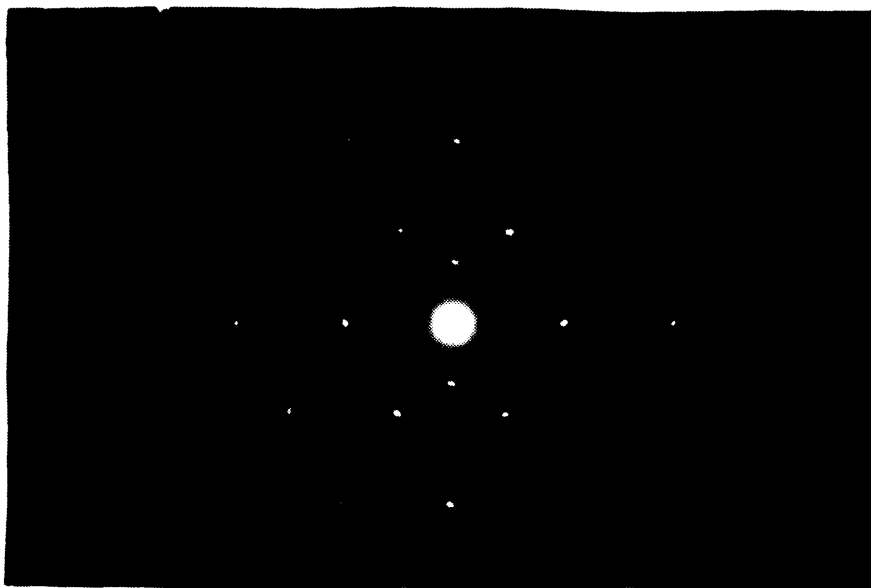


Fig. 52 Difracción de electrones de la muestra de vermiculita de Beni-Buxera.

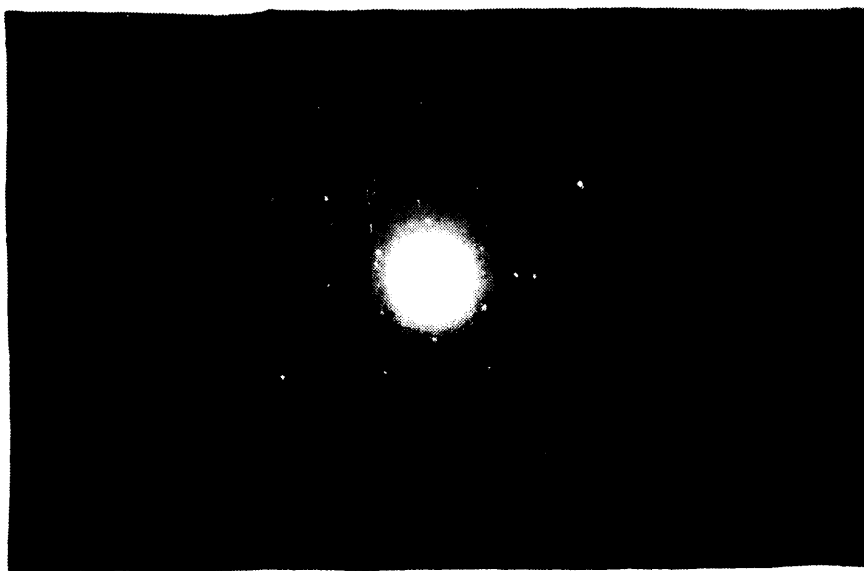
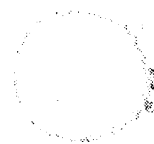


Fig. 53. Difracción de electrones de la muestra de vermiculita tratada (con bromuro de fenilmagnesio)



a)



b)



c)

Fig. 54 a) Detalle de un campo de la muestra tratada.
b) Difracción de electrones.
c) Detalle aumentado de un fragmento de a).



Fig. 55 Borde de la lámina de la vermiculita de Beni-Buxera, utilizada para este estudio. (●oporte: película Forward)



Fig. 56 Borde del material tratado (con bromuro de fenil-magnesio (●oporte: película de Forward)).

IV.3.2. Análisis térmico diferencial y ponderal

Se han obtenido las curvas de ATD y ATG en la vermiculita de Beni-Buxera, vermiculita tratada con cloruro de tionilo y vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio.

En las Fig. 57, 58 y 59, se representan las curvas obtenidas.

- Vermiculita de Beni-Buxera.- En primer lugar, vamos a referirnos al termograma de la vermiculita de partida que presenta las siguientes características:

Un pico endotérmico muy pronunciado a 158°C y otro más pequeño a 176°C . Estos dos picos, están de acuerdo con lo observado por Caillere y Henin (103) para diversos tipos de vermiculitas. Estas dos inflexiones, se pueden interpretar como debidas a la pérdida de agua de hidratación de los cationes y a la del agua enlazada menos energicamente. La forma de éstos picos, nos informa sobre la naturaleza del catión intercambiable, pues son más netos y profundos cuando los cationes son divalentes, como ocurre en nuestro caso. Estando de acuerdo con el tipo de muestra usada que es esencialmente magnésica.

También la humedad inicial de la muestra juega un papel importante, en cuanto a la amplitud del primer

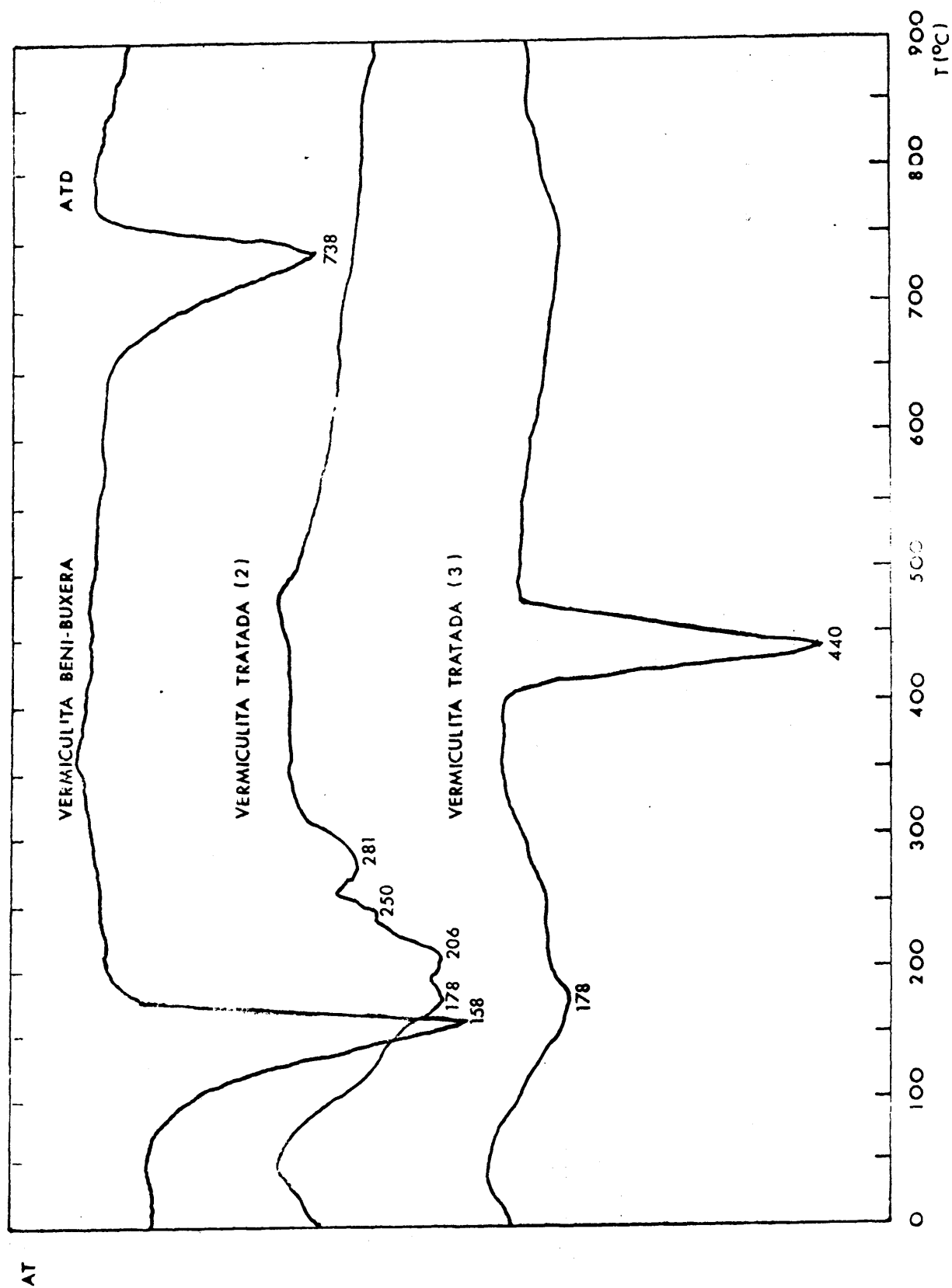


Fig.57. Curvas de ATD de la Vermiculita de Beni-Buxera, Vermiculita tratada con cloruro de tionilo (2) y Vermiculita tratada con bromuro de tetimagnesio (3).

pico se refiere, aumentando el área de la banda al aumentar el contenido de humedad. El pico que se detecta a 783°C se puede interpretar como debido a la total deshidratación del mineral revelando además, una fuerte transformación de la red de vermiculita. Otros autores atribuyen éste pico a la presencia de clorita (104).

Estas curvas pueden ser considerablemente modificadas al tratar el material con productos orgánicos, obteniéndose termogramas bien diferentes con respecto a los de partida (92).

Las curvas ATG de la vermiculita tienen una primera variación entre 58°C a 180°C , prosiguiendo la pérdida gradual de peso hasta 300°C , estabilizándose después en una zona prácticamente recta, hasta 700°C en que experimenta también una pérdida de peso. Este intervalo, se puede atribuir a una pérdida de moléculas de agua unidas directamente a los cationes interlaminares (103) (123), representando la pérdida de peso un 60%.

-Vermiculita tratada con cloruro de tionilo (2).-

El análisis térmico diferencial de ésta muestra se distingue, como puede apreciarse en la Fig. 57, en que la pérdida de peso se hace sucesivamente por la aparición de diversos picos, a partir de 178°C , formando en conjunto una amplia onda que se extiende hasta una temperatura de unos 300°C .

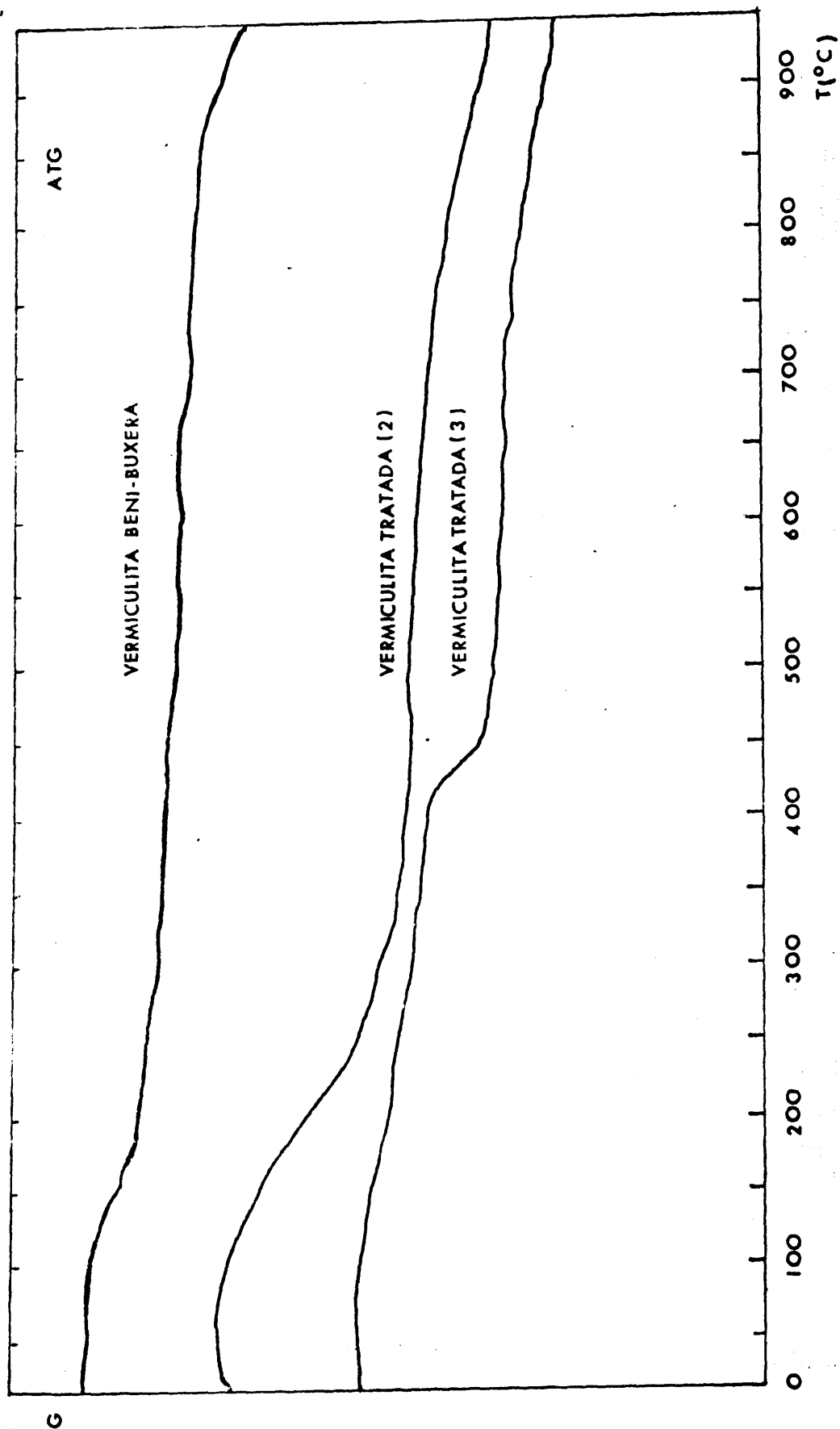


Fig. 58. Curvas de ATG de la Vermiculita de Beni Buxera, Vermiculita tratada con cloruro de tionilo (2) y Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio (3).

En el ATG de la vermiculita tratada con cloruro de tionilo, se observa un tramo desde la temperatura de 100°C a 300°C que corresponde a la pérdida de peso de la transformación apreciada en el ATD, siendo una zona recta entre 300-700°C, apreciándose luego una ligerísima caída de 700°C a 800°C.

- Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio (reactivo de Grignard).- En ésta vermiculita, se observa un pico a 440°C similar al estudiado para la Brucita de Nevada (73). Un pico tan pronunciado a una temperatura tan elevada, se puede interpretar como la rotura de un enlace fuerte y de poca elasticidad.

La repetición del termograma en atmósfera inerte mostró una variación en el área del pico, que en éste caso, en menor, y un desplazamiento de la temperatura, ya que en éste segundo caso, aparece la máxima intensidad a 420°C. A 550°C aparece un pico exotérmico de pequeña área.

En los correspondientes diagramas de ATG se observa, a partir aproximadamente de 100°C, una disminución gradual de peso, hasta que, al llegar entre 400°C a 500°C hay una variación del 10% en peso que coincide con la temperatura del pico registrado para el diagrama de ATD.

En el ATG en atmósfera inerte, se observa en la

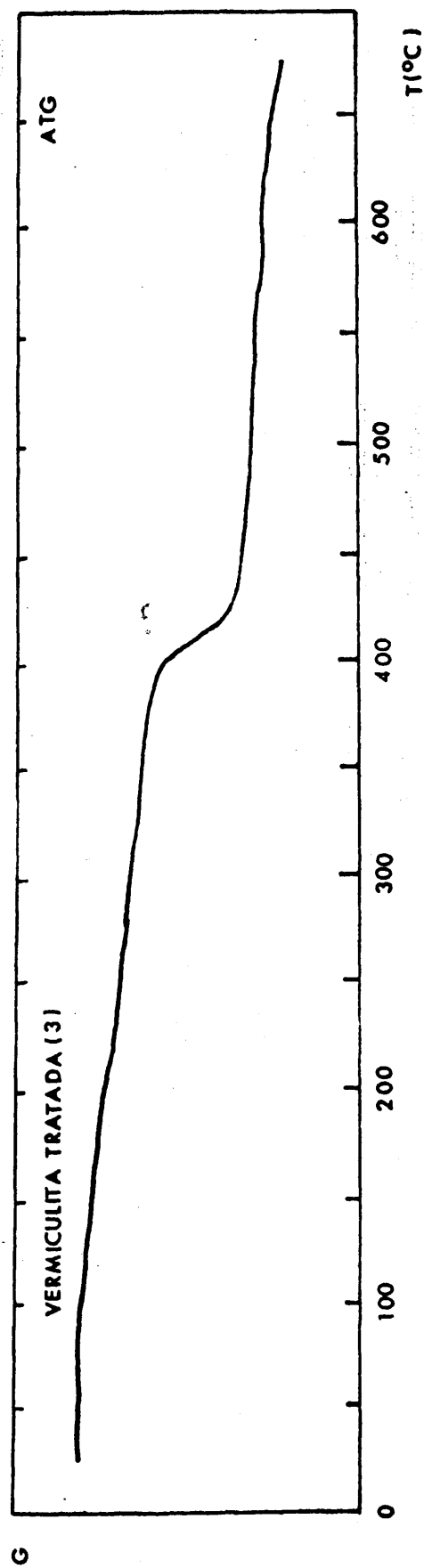
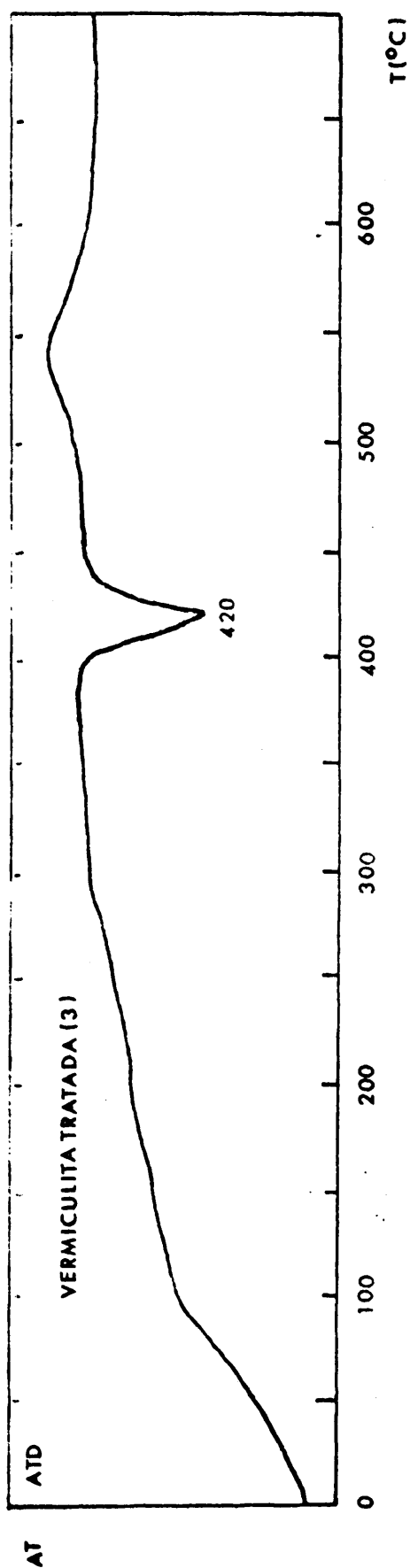


Fig. 59. Curvas de ATD y ATG de la Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio (3), en atmósfera de N_2 .

primera zona del registro una pendiente mayor que para el caso del ATG en atmósfera normal, correspondiente a la pérdida de peso de la transformación observada para el ATG en determinadas condiciones. El porcentaje de pérdida es del 10% y la temperatura en que se realiza la transformación de 400°C a 450°C.

En las figuras 57, 58 y 59, se pueden observar con detalle las curvas de ATD y ATG de las muestras estudiadas.

IV.3.1 Espectros IR.

Para poder comparar de una manera más directa los espectros infrarrojos debidos a las diferentes sustancias utilizadas, o sea: la vermiculita de Bení-Buxera, la vermiculita tratada con cloruro de tionilo y la vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio; éstos espectros se realizaron simultáneamente.

En la Fig. 60, se encuentran dibujados los espectros obtenidos de éstos tres materiales.

- Vermiculita Bení-Buxera.- El espectro de la vermiculita Bení-Buxera, que es el material de partida en las reacciones que se han realizado, muestra las bandas caracte

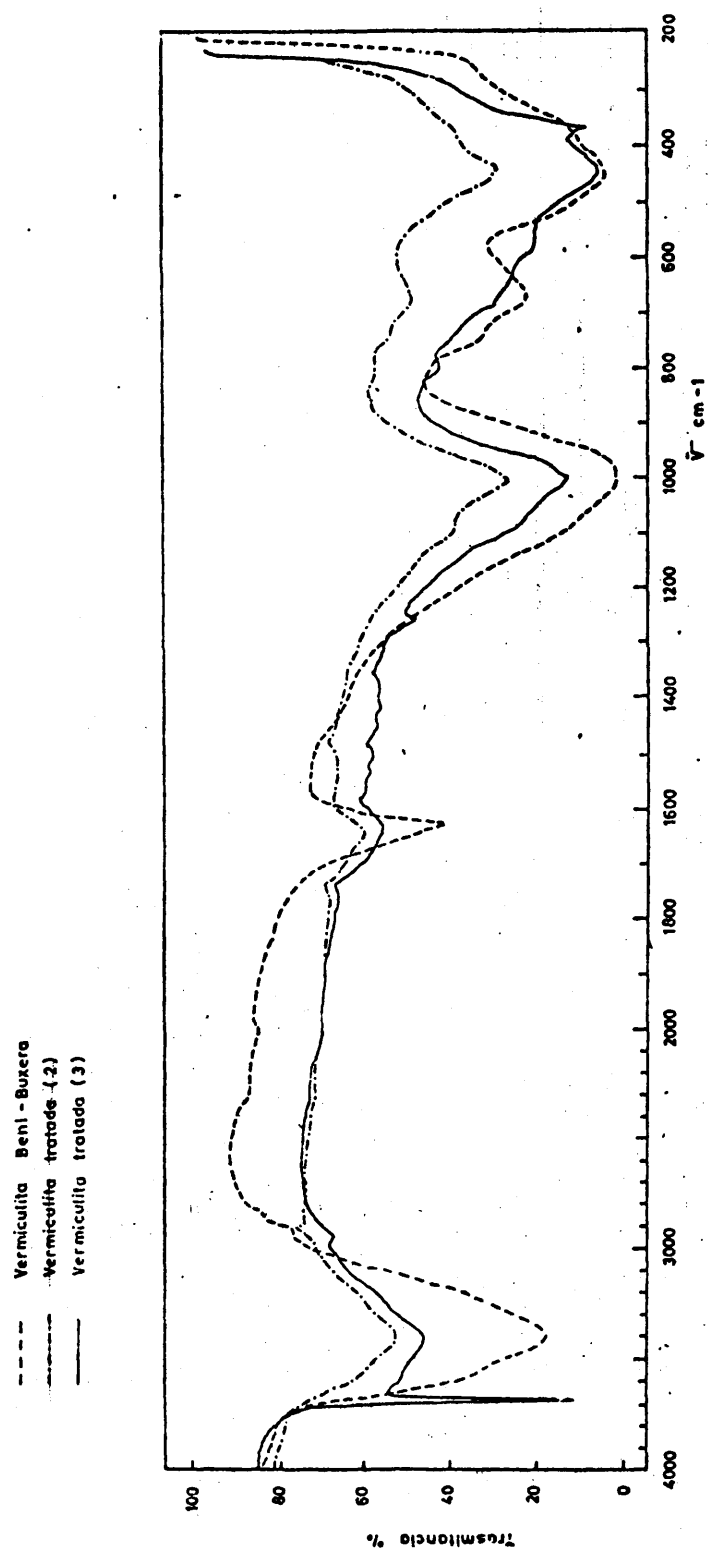


Fig. 60 - Espectros IR de la Vermiculita de Beni-Buxera, Vermiculita tratada con cloruro de titanio (2) y Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio (3).

risticas ya señaladas por Hidalgo y Serratosa (105) (120). Se observa en primer lugar una banda ancha con un máximo a unos 3.400 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión de los enlaces O-H del agua interlaminar y se superpone con el pico correspondiente a los OH de la red, efecto que indican también García Vicente y Rodríguez Pascual (106). A 1.630 cm^{-1} , aparece una intensa banda característica de la vermiculita, según Saksena (107), seguida de otras a 660 cm^{-1} y 440 cm^{-1} , debidas a las vibraciones de la red (108).

- Vermiculita tratada con cloruro de tionilo.-La observación del espectro infrarrojo de ésta muestra, nos indica que no se han efectuado cambios demasiado bruscos. La banda correspondiente a 3.400 cm^{-1} se ha estrechado y no es tan intensa como en el caso anterior, puede interpretarse como una pérdida de agua interlaminar por acción del cloruro de tionilo. Esto está de acuerdo con el debilitamiento de la banda de 1.630 cm^{-2} que se aprecia en el espectro de ésta muestra tratada, que corresponde al agua interlaminar. Las bandas típicas de la vermiculita de 1.000 , 660 y 440 cm^{-1} , siguen apareciendo, aunque se aprecia una diferencia en su forma, que se puede interpretar como alteraciones de la red, debidas al ataque químico del reactivo.

- Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio.- Al observar las bandas que aparecen en el nuevo mate

rial obtenido (vermiculita tratada, referencia 3), la primera gran diferencia que se aprecia es la aparición de una banda en forma de pico agudo y de gran extensión a 3.700 cm^{-1} . Esta banda, nos hace pensar en un colapsamiento de la vermiculita, ya que éste material colapsado presenta también una banda de vibraciones a una frecuencia de 3.700 cm^{-1} (109) y que coincide con el valor aquí obtenido.

Por otra parte, ésta banda podemos relacionarla con la debida a la vibración de los OH conjugados de gran asociación molecular, ya que el pico es muy agudo, y por el contrario, cuando el enlace se debilita, las bandas se hacen más anchas. Este tipo de grupos OH, se puede justificar por la presencia de hidróxido de magnesio que colapse las láminas del material. Este hidróxido produce una fuerte banda de absorción entre 3.650 cm^{-1} y 3.700 cm^{-1} , debida a la vibración antisimétrica de los grupos OH de la red del hidróxido y puede pensarse esta desplazada en éste caso al límite de su valor.

Resumiendo esta banda, estaría de acuerdo con un material que se encontrará colapsado por el hidróxido de magnesio, correspondiendo ésta hipótesis con la aparición del pico en el ATD que es del mismo tipo que en la brucita (60).

La vibración que aparece a 3.400 cm^{-1} , ha variado bastante su forma con respecto al material de partida, pero no mucho si lo comparamos con la vermiculita clorada y que

corresponde a agua residual y el cambio de intensidad de esta banda es indicativo de la orientación preferente de las moléculas de agua en el espacio interlaminar (110).

La banda de 2.960 cm^{-1} se puede atribuir a vibraciones de tensión de enlace C-H (vibración correspondiente a este grupo de moléculas orgánicas libre) aunque es muy posible que se trate de una banda desplazada.

Se aprecia en la vibración de 1640 cm^{-1} un debilitamiento de la intensidad con respecto a la de vermiculita natural y que se corresponde con la banda observada para la vermiculita clorada, aunque en este caso, se presenta ligeramente desplazada de frecuencia. El espectro correspondiente a la vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio a partir de 1.000 cm^{-1} , difiere bastante en su forma del material de partida, y las bandas correspondientes a 1.000 , 800 y 440 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones típicas de la red.

En el espectro de este material, aparece a 360 cm^{-1} un pico muy neto que no se aprecia en los materiales anteriores y puede explicarse quizás, como un cambio en la frecuencia de tensión de los grupos hidroxilos de la superficie por absorción física del benceno (111).

IV.3.4. Rayos X

El espaciado basal obtenido, para la vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio por difracción de rayos X, es de $14,44 \text{ \AA}$, que como puede apreciarse (Tabla LXV) no difiere esencialmente del obtenido para la vermiculita de Beni-Buxera ($14,46 \text{ \AA}$) y de la vermiculita tratada con cloruro de tionilo ($14,47 \text{ \AA}$).

Ahora bien, si hacemos una sorción con aminas alifáticas de número creciente de átomos de carbono (desde hexilamina a undecilamina) obtenemos unos resultados muy diferentes cuando se trata de la vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio, respecto a los otros dos tipos de vermiculitas (vermiculita de Beni-Buxera y vermiculita tratada con cloruro de tionilo). Vemos que en el primer caso, no se produce una variación en el espaciado basal con respecto al material de partida, o sea el valor del espaciado basal permanece constante e igual a $14,44 \text{ \AA}$, mientras que en los otros dos casos va aumentando gradualmente el espaciado según aumenta la cadena carbonada de la amina.

Todo lo anterior, muestra claramente que en este material, no se produce sorción de las aminas antes citadas y ésto puede deberse, como ya se ha indicado en apartados anteriores, a que sus láminas se encuentran colapsadas impidiendo la entrada de las aminas.

TABLA XLV
ESPACIADOS $d(001)$ DE LOS COMPLEJOS.

| <div>Sustratos utilizados</div> <div>Aminas Empleadas</div> | Vermiculita B-B | Vermiculita tratada (2) | Vermiculita tratada (3) |
|---|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Hexilamina | 26,44 Å ^o | 27,90 Å ^o | 14,44 Å ^o |
| Heptilamina | 29,43 Å ^o | 29,44 Å ^o | 14,44 Å ^o |
| Octilamina | 32,71 Å ^o | 32,21 Å ^o | 14,44 Å ^o |
| Nonilamina | 33,93 Å ^o | 34,41 Å ^o | 14,44 Å ^o |
| Decilamina | 37,18 Å ^o | 36,79 Å ^o | 14,44 Å ^o |
| Undecilamina | 38,55 Å ^o | 38,88 Å ^o | 14,44 Å ^o |

Vermiculita de Beni-Buxera (Vermiculita B-B)

Vermiculita tratada con cloruro de tionilo (2)

Vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio (3)

TABLA XLVI

ESPACIADOS $d(001)$ DE LOS COMPLEJOS

| Temperaturas | Ver-tratada (3)-Hexilamina |
|--------------|----------------------------|
| 140°C | 14,38 Å |
| 170°C | 14,38 Å |
| 280°C | 14,38 Å |

Asimismo, se efectuó un tratamiento térmico con la vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio, manteniéndola en una estufa de desecación, (durante 6 horas) a 140°C. 170°C y 280°C, para comprobar si después del tratamiento, se realizaba algún cambio en las propiedades de este material desde el punto de vista de la sorción de aminas (Tabla 46) pero se obtuvo un resultado negativo

IV.3.5. Análisis microcarbonado

Para la determinación del contenido en C, H y O de la muestra analizada* que ha sido la vermiculita tratada con bromuro de fenilmagnesio, se realizó en un aparato analizador de C, H y N modelo 185 de la casa Hewlett Packard (124). Se ha tomado como patrón la cisteína y como catalizador de la reacción el óxido cuproso. El orden del error del método, es del 0,3 al 0,4% y se tomó una muestra de 2,5 - 3,0 mg. Los porcentajes encontrados, han sido de un 2,14% de contenido de carbono y un 2,32% de contenido de hidrógeno.

El porcentaje de carbono, se puede atribuir a

* Estos análisis nos los ha realizado el Instituto de Edafología del C.S.I.C., al que se agradece la colaboración prestada.

la presencia de compuestos orgánicos ya que, por otra parte en el material de partida el contenido de carbono es mucho más bajo del orden de 0,5%.

V. CONCLUSIONES

1.- Se han preparado complejos por sorción interlaminar en la Vermiculita de Beni-Buxera y en una Montmorillonita de Wyoming, por primera vez, con mezclas de amina-alcohol y amina-ácidos orgánicos. Las aminas empleadas fueron butilamina, hexilamina y octilamina, teniendo preferencia en su utilización la hexilamina. Los alcoholes y ácidos orgánicos se utilizaron de cadena lineal de ocho a doce átomos de carbono. Obteniéndose mediante el empleo de estas mezclas un espaciado interlaminar, medido por difracción de rayos X, mayor que si se sorben compuestos puros. Siendo el aumento de espaciado obtenido de hasta 18 Å respecto al valor del espaciado para el complejo con alcohol puro, de hasta 8 Å respecto al valor del espaciado obtenido con la amina pura.

2.- La diferencia en los valores del espaciado de los complejos con alcoholes puros frente a los obtenidos en los complejos con mezclas alcohol-amina, podría atribuirse al hecho de que las moléculas de alcohol, si hay presentes moléculas de amina, penetran en el espacio interlaminar formando una bicapa de moléculas erguidas, es decir, un complejo beta.

3.- En los complejos formados por vermiculita con mezclas alcohol-amina, se ha observado una relación entre el valor del espaciado basal y la composición de partida de la

mezcla con que se ha formado el complejo. Comprobándose que el valor máximo del espaciado se obtiene para un contenido de amina entre el 10 y 40%.

4.- Del mismo modo se han formado complejos sobre el sustrato vermiculita con mezclas de amina (hexilamina, octilamina) y ácidos orgánicos, de octanoico a dodecanoico. Los resultados de espaciado basal indican un aumento de este en las mezclas respecto a los productos puros. Correspondiendo el máximo valor de espaciado a una composición de la mezcla de partida de un 30 a un 40% en amina.

5.- Teniendo en cuenta los valores del espaciado basal obtenido, por difracción de rayos X, de las diferentes mezclas se ha llegado a la conclusión sobre la posible disposición de las moléculas en el espacio interlar de la vermiculita. La bicapa formada está compuesta por moléculas de amina y alcohol, erguidas respecto a la superficie del silicato, con los grupos funcionales introducidos en los huecos hexagonales de cada una de las láminas. Las cadenas de ambos compuestos se encuentran enfrentadas en prolongación unas de otras, pudiendo estar en condiciones límites una molécula de amina frente a una de alcohol, o bien una molécula de amina frente a una de amina y una de alcohol frente a otra de alcohol, aunque esta segunda posibilidad es menos probable.

6.- Con los valores del espaciado obtenido y la longitud de las moléculas introducidas, se ha estimado el ángulo en que estas moléculas pueden encontrarse inclinadas respecto a la superficie interlaminar del silicato, en un valor que oscila entre 55-65°. Pudiéndose encontrar las moléculas introducidas, adoptando diferentes posiciones en sus enlaces, especialmente en la parte terminal para conseguir una reducción de su longitud, presentando de esta manera un empaquetamiento más compacto.

7.- Se han formado complejos con la montmorillonita, amina (hexilamina, octilamina) y alcoholes, de octanol al dodecanol, obteniéndose puntos con dos valores de espaciado que corresponden uno al complejo con alcohol puro y con mezcla de este con amina hasta un 50%; en este punto, se aprecia un brusco aumento del valor del espaciado que se conserva en todas las mezclas con menor proporción de alcohol hasta la de la amina pura.

8.- A la vista de estos resultados debidos a la sorción de grandes moléculas de alcoholes, formando una doble capa de tipo beta se pensó en la posibilidad de un tratamiento químico con objeto de comprobar si era posible introducir moléculas mayores y ver si se obtenía un cambio de propiedades del material de partida. La vermiculita se trató con cloruro de tionilo y posteriormente -

con bromuro de fenilmagnesio. El material obtenido mediante el tratamiento con el cloruro de tionilo presenta respecto al material de partida un comportamiento similar, cuando a sorción frente a minas. El material obtenido con el bromuro de fenilmagnesio no presenta sorción interlaminar cuando se trata con aminas alifáticas de cadena normal (diferencia con el material de partida que sí sorbe aminas). Tampoco se tiene sorción cuando, previo tratamiento térmico de dicho material a diferentes temperaturas - (140°C, 170°C y 180°C) se trata con las aminas antes mencionadas. Pudiéndose atribuir a un colapsamiento de las láminas del material obtenido al ser tratado químicamente con el magnesiano.

9.- El tratamiento de la vermiculita de Benibuxera con cloruro de tionilo, produce una pérdida de agua interlaminar y unas alteraciones de la red debidas al ataque químico, que se pone de manifiesto al estudiar el IR de dicho material.

Esta pérdida de agua se acentúa más para el caso del material tratado con bromuro de fenilmagnesio apareciendo, además, en el IR una banda aguda a 3.700 cm^{-1} que puede justificarse por las vibraciones OH debidas a la presencia de hidróxido de magnesio colapsando el material.

10.- Del estudio por ATD y ATG de los materiales obtenidos (en las diferentes etapas del tratamiento químico de la vermiculita de Beni-Buxera) se observa una disminución del contenido de agua interlaminar en la muestra tratada con cloruro de tionilo respecto a la de partida; esto se acentua más en el caso del material resultante del tratamiento con bromuro de fenilmagnesio. En el ATD-grama se observa a 440°C una transformación endotérmica importante con un pico profundo obteniéndose en el ATG-grama a esta temperatura una pérdida en peso correspondiente al 10% de la muestra. Este cambio podría atribuirse, dada la presencia de brucita en el silicato, a una transformación de este con pérdida de agua.

11.- Del estudio al Microscopio Electrónico de los materiales resultantes del tratamiento (con cloruro de tionilo y bromuro de fenilmagnesio a partir de la Vermiculita de Beni-Buxera), se aprecia un material con una estructura más fina y una textura diferente, así como la formación de enrollamientos y entubamientos en los bordes de este y la aparición de formaciones aciculares que pueden atribuirse a dicho entubamiento.

12.- Por último un análisis microcarbonado de la muestra tratada con bromuro de fenilmagnesio revela un porcentaje de carbono de 2,14% y un 2,32% de contenido de hi-

drógeno que se puede explicar atribuyéndolo a la presencia de compuestos orgánicos en el material tratado.

VI. B I B L I O G R A F I A

- 1.- KAZANTEV, V.P., "Structure of vermiculite", Min. Min. Ser., 2, 63-464 (1934).
- 2.- GRUNER, J.W., "Structure of vermiculite and their collapse by dehydration", Amer. Min., 19, 557 (1934).
- 3.- MATHIESON, A., WALKER, G.F., "Structure of vermiculite" Clay Minr. Bull., 1, 272 (1952).
- 4.- MATHIESON, A., "Structure of Mg-vermiculite", Amer. Miner 43, 216 (1958).
- 5.- GRIM, R.E., "Applied Clay Mineralogy", pp, 33, McGraw Hill Book Co. Inc. (1962).
- 6.- LAGALY, G. and WEISS, A., "Determination of the layer change in mica-type layer silicates", Proc. Intern. Clay Conference, Tokyo, I, 61-68 (1969).
- 7.- HOFMMAN, U., ENDELL, K., and WILMD. "Struktur u. Quellung von montmorillonit", Z. Kristallog., 86, 340-348 (1933).
- 8.- MARSHALL, C.E., "Layer lattices"., Z. Kristalog. 91, 433-439 (1935).

- 9.- MAEGDEFRAU, E., HOFMMAN, U., "Kristallstruktur des Montmorillonits", Z. Kristalog., 98, 299-323, (1937).
- 10.- HENDRICKS, S.B., "Lattice structures of clay minerals", J. Geol., 50, 276-290 (1942).
- 11.- ROSSC, S. y HENDRICKS, S.B., "Minerals of the montmorillonite Group", U.S. Geol. Survey Profess. Paper 205B 23-77 (1945).
- 12.- MERING, J. y GLAESER, R. "Role of the exchangeable cation valence in montmorillonite". Bull. Soc. Franc. Mineral et Cristal., 77, 519-30 (1945).
- 13.- WEISS, KOCH y HOFFMANN. Z. Natur Forschg. 12b, 331-255 (1957).
- 14.- WALKER, G.F. y COLE, W.F., "The differential thermal Analysis of Clays", Mineralogical Soc.Ch. VII, 191-206. London (1957).
- 15.- WALKER, G.F. "Differentiation of vermiculites and smectites in clays", Clay Minerals Bull, 3, 154-163 (1957).
- 16.- GLAESER, R.C. "On the mechanism of formation of montmorillonite-acetone complexes". Clay. Min. Bull. 3, 88-90 (1945).

- 17.- ARAGON DE LA CRUZ, F., "Sorci6n interlaminar de amino6cidos", An. Real Soc. Esp. Ffs. Qufm., 61, 1237-1240 (1965).
- 18.- FRIPIAT, J.J., CLOOS, C., CALICIS and NAKAY, "Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite", Proceeding of the International Clay Conference, Jerusalem, Israel, 1, 223-232 (1966).
- 19.- PRAMER, D. and STARKLEY, R.L. "Determination of streptomycin in soil and the effects of Soil colloidal material on its activity". Bacteriol. Proc. Vol. 94, 48-54 (1962).
- 20.- BRIGGS, G.M. "Spiwey Fox, Vitamina Deficiency in Chicks produced by Adding High Levels of Bentonite", Poultry Sci., 34, 1181 (1955).
- 21.- MACKZIE, R.C., "International Clay Conference, 1, 183 (1963).
- 22.- JORDAN, J.W., "Organophilic bentonites. Swelling in organic liquids", J. Phys. Colloid Chem., 53, 294-306 (1949).
- 23.- WEISS, A., MEHLER y HOFMAN, "Zur Kenntnis von-organophilem Vermikulit", Z. Naturforschung, 11b, 431-434

(1956).

- 24.- WEISS, A. THIELEPAPE, W. and ORTH, H., "Neue Kaolinit Einlagerungsverbindungen", Proc. Inter. Clay Conf., 1, 277- 293 (1966).
- 25.- MACEWAN, D.M.C. and CANO RUIZ, J. "Algunas consideraciones acerca de la estructura del ácido grafitico", An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 54B, 43-54 (1958).
- 26.- MACEWAN, D.M.C., CANO RUIZ, J. y ARAGON, F., "La sorción interlaminar en ácido grafitico y montmorillonita". An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 55B, 677-682 (1959).
- 27.- ARAGON DE LA CRUZ, F. y CASTRO CASTRO , H., "La sorción interlaminar en el ácido grafitico acetilado", An. Real Soc. Esp. Fís y Quím., 909 (1963).
- 28.- ARAGON DE LA CRUZ, F. y MACEWAN, D.M.C., "Sorption of organic molecules by graphitic acid", Kolloid Z. 203, 36-42 (1965).
- 29.- WEISS, A. y HOFMANN, U., "Reaktionen im inner des Schichtgitters von Uranglimmern", Z. Naturforschg., 7b 362-363 (1952).

- 30.- WEISS, A., AHRL, K. y HOFMANN, U., "Über organophile Uranglimmer". Z. Natur forschg. 12b, 351-355 (1957).
- 31.- WEISS, A., THIELEPAPE, W., GORING, G., RITTER, W. y SCHAFER, H., "Kaolinit Einslagerung Verbindungen", Proc Intern. Clay Conference, 1, 287-305 (1963).
- 32.- FULS, P.F., RODRIQUE, L. y FRIPIAR, J.J., "Iron Alko- xide obtained by reacting iron oxides with glicerol", Clay and Clay Minerals, 18, 53-62 (1970).
- 33.- FRIPIAT, J.J., "Interacción agua-arcilla", Anal. Reu- nion hispano-belga de los minerales de la arcilla., 1, 3-9-(1970).
- 34.- BARSHAD, T., Amer. Min., 35, 225 (1950).
- 35.- BARSHAD, L., "Factors affecting the interlayer expan- sion of vermiculite and montmorillonite with organic substances", Proc. Soil. Soc. Am., 16, 176-182 (1952).
- 36.- BRANDLEY, W.F., "Molecular associations between mont- morillonite and some polyfuntion and organic liquid", J. Amer. Chem. Soc., 7, 975-981 (1945).
- 37.- MACEWAN, D.M.C., "Complexes of clays with organic com- pounds". Trans Faraday Soc., 44, 349-367 (1948).

- 38.- BISSADA, K.K., JOHNS, W.D. y CHENG, F.S., "Cation dipole interactions in clay organic complexes", Clay Minerals, 7, 155-165 (1967).
- 39.- BRINDLEY, G.W., VIEVIORA, A., "Intracrystalline swelling of montmorillonite in some water-organic mixtures (Clay-organic studies XVII), Amer. Miner., 54, 1634-1644 (1969).
- 40.- MACEWAN, D.M.C. y RUIZ AMIL, A., "Estudio de la estructura de los geles de montmorillonite", Anal. Real Soc. Esp. Ffs y Quim., 59B, 1-7 (1963).
- 41.- EMERSON, W.W., "Organo-clay complexes", NATURE, 180, 48-49 (1957).
- 42.- WALKER, G.F., "Vermiculite-organic complexes" NATURE, 166, 694 (1950).
- 43.- MACEWAN, D.M.C., NATURE, 154, 577 (1944).
- 44.- MACEWAN, D.M.C., Trans. Farad. Soc., 44, 349 (1948).
- 45.- WALKER, G.F., "Differentiation of vermiculites and smectites in clays". Clay Min. Bull, 3, 154-163 (1957).
- 46.- WALKER, G.F., "Reactions of expanding lattice minerals

with glycerol and ethylene glycol", Clay Min. Bull., 3
302-313 (1958).

47.- BRINDLEY, G.W., "Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites", Clay Min. Bull., 6, 337-359 (1966).

48.- WEISS, A. LAGALY, G., "Conformational changes of long chain molecules in the interlayer space of swelling mica-type layer silicates", Inter, Clay Conf. (Proc.), 2, 365-379 (1972).

49.- WEISS, A., LAGALY, C., "Inhomogeneous charge distribution in mica-type layers silicates", Proc. Reunión Hispano-Belga de minerales de la arcilla, 180-187 (1970).

50.- BRINDLEY, G.W., "Complexes of primary amines with montmorillonite and vermiculite". (clay-organic studies X), Clay Minerals, 6, 91-96 (1965).

51.- JOHNS, W.D. y SEN GUPTA, P.K., "Vermiculite-alkil ammonium complexes". Am. Miner., 52, 1706-1724 (1967).

52.- WALKER, G.F., "Interactions of n-alkylammonium ions with mica-type layer lattices", Clay Minerals, 7, 129 (1967).

53.- ARAGON DE LA CRUZ, F. y MACEWAN, D.M.C., "Interlamellar

sorption in a methylated montmorillonite", nature, 205, 381-382 (1965).

- 54.- ARAGON DE LA CRUZ, F. y MACEWAN, D.M.C.; CANO RUIZ, J.
"La sorción interlaminar en ácido grafitico y montnorillonita", Anal. Real Soc. Esp. Fís y Quím., 55B, 677 (1959).
- 55.- CANO RUIZ y MACEWAND, M.C. III Congr. Intern. de Reactividad de sólidos. Madrid, 1, 227 (1957).
- 56.- MACEWAN, D.M.C., "Complejos interlaminares de sorción", Anal. Edaf. Agro., 25, 1115-1127 (1967).
- 57.- BRINDLEY, G.W., and R.W., HOFMANN "Orientation and Packing of aliphatic chain molecules on montmorillonite". Clays and Clay Minerals., 9, 546-556 (1962).
- 58.- WEISS, A. "Organic derivatives of mica layers silicates", Angew. Chem., Intern. Edit., 2, 134-144 (1963).
- 59.- BRINDLEY, C.W., y STYABRATA RAY, "Complexes of Ca-Montmorillonite with primary monohydric alcohols (Clay-organic studies VIII)". Am. Miner., 49, 106-115 (1964).
- 60.- UYTERHOEVEN, J., y FRIPIAT, J., "Report of the international geological congress XXL Session; Norden, Co-

penhagen (1960).

- 61.- HAIR, L.M., "Infrared sprectroscopy in surface chemistry", Marcel Dekker, Inc. New York., Vol. I, 132, (1967).
- 62.- MICHAEL, L. HAIR, "Infrarec Spectroscopy in surface chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1, 125 (1967).
- 63.- DEUEL, H., HUDER, G. y IBERG, R., Helv. Chim. Acta, 33 1229 (1950).
- 64.- FRIPIAT, J.J. y MENDELOVICI, E., "Derivés organiques des silicates. Le dérivé méthylé du crysolite", Bull. Soc. Chim. Frances, 2, 483-492 (1968).
- 65.- SPENCER, W.F. y GIESEKING, F.S. "Organic derivates of montmorillonite". Meeting Soc. Chim. Am., 56, 751-754 (1951).
- 65.- UYTTERHOEVEN, J., NAVEAU, H., "Chloruration d'un gel de silice par le chlorure de thionyle", Memoires soc. chim., 27-29 (1962).
- 67.- DEUEL, H., GENTILI, R., Helv. Chim. Acta, 39, 1586 (1956).

- 68.- LYGING, V.L., KISELEV, A.V., Colloid, J., 23, 250 (1961).
- 69.- GALKIN, G.A., ZHDANOV Sp., KISELEV, A.V., and LYGIN, V. L. Kolloidm. Zh. 25, 1, 123 (1963).
- 70.- FRIPIAT, J.J., GASTUCHE, M.C. y VAN COMPERNOLLE, V., "Congres International Sc. du Sol.," Leopoldville, 2 401 (1954).
- 71.- KISELEV, V., LYGIN, V.I., and SOLOMONOVA, I.N., Kolloid. Zn. 26, 3, 342 (1964).
- 72.- ZAPATA, FRIPIAT, J., CASTELEIN MERCIER, J.P., "Dérivés organiques des silicates LL. "Les dérivés viniliques et aliliques de Crisotile et de la vermiculite". Bull de la Soc. Chim. de France, n-1 54-sig. (1972).
- 73.- VENIALE, F. y Van der MAREL, H.W., "Identification of some 1:1 regular interstratified trioctahedral clay minerals", Proc. of the Intern. Clay Conference, 1, 233-244 (1969). (Tokyo).
- 74.- VENIALE, F. y PACE, S. "Influence du Traitment par le dithionite de sodium sur les hydroxides libres d'une smectite", Bull Groupe Frac. Argiles, XXII, 127-137 (1970).

- 75.- HOYOS DE CASTRO, A., GONZALEZ GARCIA, F., MARTIN VIVALDI, J.L. "Acerca de la constitución y propiedades de una vermiculita de Beni-Buxera", An. Real Soc. Esp.Fís. y Quím., 46B, 715 (1950).
- 76.- ROSS, C.S. HENDRICKS, S.B., "Minerals of the montmorillonite Group", U.S. Geol. Survey Profess., 205B, 23 77 (1945).
- 77.- CASTRO CASTRO, H. (Tesis doctoral). Madrid, 1966.
- 78.- GIROD, J. y LACROIX, J., "Changement de position du magnesium dans une montmorillonite sous influence d'un acide en solution diluée", Seance du C.R., 23, 3604-3605 (1961).
- 79.- MACKIE, W.Z., CHARRERJEE, B. and JACKSON, M.L. "Mineralcrystal forms in soils observed in the electron microscope. I single-component clays and synthetic mixtures", Soil Sci. Soc. Am. Proc., 12, 176-179 (1948).
- 80.- BATES, Th.F., "Selected electron micrograms of clays and other fine-grained minerals", Penna State Univer. Mineral Ind. Expt. Sta. Circ., 51,61 (1958).
- 81.- INUZUKA, H., "Observation of clay minerals using the electron microscope", Am. Mineralogist, 26, 448-449

(1941).

- 82.- MARSHALL, C.E., HUMBERT, R.P., SHAW, B.T. and CALDWELL O.G. "Studies of particles with the electron microscope II. The fractionation of beidellite, nontronite, Mg-bentonite and atapulgite", Soil Sci., 54, 149-158

(1942).

- 83.- HUDIG, J., Van der MAREL, H.W., und BEUTELAPACHER, H. "Identifizierung und Bildung von Tonmineralen in den Niederungs moorboden der Niederlande", Z. Pflanzener-nahr, Dung, Bodenk., 105, 224-239 (1964).

- 84.- GRIM, R.E. "Applied Clay Mineralogy", McGraw Hill, New York, 389-399 (1962).

- 85.- MARTIN, T. and LAMBE, T. W., "Soil Composition and its influence on the engineering behavior of fine-grain soils", Clay Minerals Bull., 3, 137-150 (1957).

- 86.- TAGGARD, M.S., MILLIGAN, W.O. and ATUDER, H.P., "Electron micrographie studies of clays", Proc. of Third National Conf. on Clay and Clay Minerals, 31-61(1951).

- 87.- SCHAEFER, V.J. and HARKER, D., "Surface replicas for use in the electron microscope". J. Appl. Phys., 13 427-433 (1942).

- 88.- BRANDLEY, D.E., "Evaporated carbon films for use in electron microscopy", J. Instit. Metals., 83, 35-38 (1954).
- 89.- BRANDLEY, D.E., "An evaporated carbon replica technique for use with the electron microscope and its application to the study of photographic grains", Brit. J. Appl. Phys., 5, 96-97 (1954).
- 90.- BRANDLEY, D.E., "Some advances with evaporated carbon replica technique", Proc. Intern. Conf. Electron Microscopy, 3rd., London, 478-482 (1954).
- 91.- WALKER, G.F. y CARRET, W.G., "Swelling of some vermiculite-organic complexes in water", Clays and Clay Minerals Bull. Rept. Nat. Conf., 9, 557-567 (1962).
- 92.- FENOLL HACH ALI, P. y MARTIN VIVALDI, J.L., "Estudio de complejos orgánicos de silicatos mediante técnica de ATD" . Estratto day Rendiconti de la Soc. Ital. di Min. e Petrol. XXV, 347-351 (1969).
- 93.- EMETT, P.H. y S. BRUNAUER, J. Am. Chem. Soc., 59,(1953)
- 94.- THE X-RAY "Identification and Crystal Structures of Clay Minerals". G. Brown by Mineralogical Society Londres. (1961).

- 95.- BRINDLEY, G.W., "Organic complexes of silicates". Reunion Hispano-Belga de arcillas, C.S.I.C. Madrid, 55-65 (1970).
- 96.- GREENE-KELLY, R., "Sorption of saturated organic compounds by montmorillonite", Trans Faraday Soc., 52, 1281-1286 (1956).
- 97.- EMERSON, W.W., "Organo-Clay Complexes" Nature 180, 48-49 (1957).
- 98.- ESTRUCTURA DE COMPLEJOS ORGANICOS DE SILICATOS. Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quim., LXV. 355 (1969).
- 99.- BEUTESPECHER, H. and Von der MAREL, H.W., "Atlas of electron microscopy of clay minerals and their mixtures" Elsevier Publishing Co., Pág. 62, Amsterdam (1968).
- 100.- BEUTESPECHER, H. and Van der MAREL, H.W., I. Pág. III Elsevier Publishing, Co. Amsterdam (1968).
- 101.- BEUTESPECHER, H. and Van der MAREL, H.W. Pág. 66. Elsevier Publishing Co. Amsterdam (1968).
- 102.- BEUTESPECHER, H. and Van der MAREL, W.W., pág. 57, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968).

- 103.- CAILLERE, S. y HENIN, S., "Mineralogie des Argiles", Masson et Cie. Paris, 1, 228-235 (1963).
- 104.- SANTOS MACIAS, A., "Análisis Térmico diferencial de complejos interlaminares de montmorillonita con sustancias orgánicas nitrogenadas", Anal. Real. Soc. Esp. Fís. y Quím., 64B, 447 (1968).
- 105.- HIDALGO, A. y SERRATOSA, J.M., "Infrared absorption spectra of clay minerals obtained by means of pressed disks of BrK", An. Edafol. y Fisiol. Vegetal, 14 269-293 (1955).
- 106.- GARCIA VICENTE, J., RODRIGUEZ PASCUAL, M.C., "Estudio de la Vermiculita de Estepona", An. Edafol. Agrobiol. 25, 647-659 (1966).
- 107.- SAKSENA, B.D., "Infrared Absorption studies of some silicate structures", Trans. Faraday Soc. 57, 242 (1961).
- 108.- FARMER, V.C., RUSSELL, J.D., "Infrared absorption spectrometry in clay studies". Clays and Clays Minerals, 15, 121-143 (1967).
- 109.- FERNANDEZ, M., SERRATOSA, J.M. y JOHNS, W.D., "Perturbation of the stretching vibration of OH groups in

phylosilicates by the interlayers cations", An. Reun
Hisp. Belg. Min. Arc., 163-167 (1970).

- 110.- ROUGARDY, J., SERRATOSA, J.M., STONE, W., and OLPHEK, V., "Interlayer water in vermiculite thermodynamic properties, packing density, nuclear pulse resonance and infrared absorption", Faraday Soc. Disc. on "Thin liquid films and boundry layers", 1971).
- 111.- ANGELL, C.L., y SCHAFFER, P.C., J. Phys. Chem., 69, 2463 (1965).
- 112.- SUTHERLAND, H.H. y MACEWAN, D.M.C., "Organic complexes of vermiculite", Clay Minerals Bull., 4, 229-233 (1961).
- 113.- GRUNER, J.W., "Ammonium mica syntherized from vermiculite", Amer. Min. 24., 428-433 (1939).
- 114.- ROWLAND, R.A., "Postury of primary normal aliphatte aminos on vermiculite". Program and Abstract, 18th Clay Mineral Conference, 36, 1969.
- 115.- WEISS, J., y SHAPIRO, I. J. Phys. Chem., 57, 219 (1953).
- 116.- BRINDLEY, G.W., and MOLL, W.F., "Complexed of natu-

ral and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids (Clay-organic studies IX)". Amer. Mineral Bull. 50, 1355-1370. (1965).

- 117.- BERGER, G. Chem. Weelbland, 38, 42 (1941).
- 118.- BOEHM, H.P., SCHNEIDER, M., Z. Anorg. Allg. Chem., 301-326 (1959).
- 119.- FRIPIAT, J.J. y VAN TONGELEN, M., J. Catalysis, 5 158 (1966).
- 120.- ASHBY, E.C., "Grignard reagents compositions and mechanisms of reactions", Quarterly Reviews, 259-285 (1968).
- 121.- SERRATOSA, J.M., JOHNS, W.D., ySHIMAYAMA, A., "Infrared study of alkil ammonium vermiculite complexes". Clays and Clay Minerals, 18, 107-113 (1970).
- 122.- HANDBOOK OF CHEMISTRY. Norbert Lange. Thenth edition McGraw Hill Book Company Inc. New York (1961).
- 123.- HENDRICKS, S.B. NELSON, R.A. , et ALEXANDER, L.T. Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1457 (1940).
- 124.- ANALIZE CHN. Bull 1850-2 HEWLETT PACKAR (1970).